KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ f. d. Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER, MARBURG/LAHN
JOACHIM STAUFF, FRANKFURT/MAIN

Referatenteil: E. ÜHLEIN, Frankfurt a. M. · Patentteil: J. REITSTÖTTER, München

Band 162 | Januar 1959 | Heft 1

INHALT

Originalarbeiten

Aus dem Forschungslaboratorium der Firma W. Carstens, Hamburg

Lebok, Franz, Viskositätsmessungen an binären Diepoxydharz-Gemischen. Zur Theorie der Weichmacher-Wirksamkeit (mit 14 Abbildungen und 5 Tabellen) 1

From the Chemistry Department, Lucknow University, Lucknow (India)

Mukerjee, L. N. and S. N. Srivastava, Emulsification and Wetting of Solids (with 2 tables) . . 10

From the Chemistry Dept. Lucknow University, Lucknow (India)

Mukerjee, L. N. and *J. P. Barthwal,* Mixed Emulsifying Agents. Part III (with 4 tables) . . . 14

From the Chemistry Dept. Lucknow University, Lucknow (India)

Mukerjee, L. N. and *J. P. Barthwal,* Mixed Emulsifying Agents. Part IV (with 4 tables) . . . 20

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig

Gärtner, K. und *R. Grießbach,* Selektive Adsorption von Dämpfen durch Kieselgele unterschiedlicher Porenstruktur (mit 5 Abbildungen in 11 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle) 25

Aus der Chemischen Abteilung des Silikose-Forschungsinstituts der Bergbau-Berufsgenossenschaft, Bochum

Baumann, H., Polymerisation und Depolymerisation der Kieselsäure unter verschiedenen Bedingungen (mit 7 Abbildungen, 2 Schemata und 1 Tabelle) 28

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mit 46 Abbildungen in 53 Einzeldarstellungen, 2 Schemata und 20 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

Mitteilung aus dem Mineralogisch-Petrographischen Institut und Museum der Humboldt-Universität Berlin

Hähnert, M. und *W. Kleber*, Ein Beitrag zur Kinetik der Fällungskristallisation (mit 20 Abbildungen in 21 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen) 36

Wissenschaftliche Kurzberichte

Dintenfass, Leopold, (Sydney), The Effect of Temperature on Sedimentation Volume of Pigment Suspensions 47

Zur Besprechung eingegangene Bücher 48

Referate 48

Neuerscheinung:

Die Staublungenerkrankungen, Band 3

Bericht über die 3. Internationale Staublungentagung des Staatsinstitutes für Staublungenforschung und Gewerbehygiene beim Hygiene-Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster/Westf. vom 29. bis 31. Oktober 1957

Herausgegeben von Prof. Dr. **K. W. Jötten**-Münster und Doz. Dr. med. **W. Klosterkötter**-Münster

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 66)

XVI, 608 Seiten mit 319 Abbildungen in 376 Einzeldarstellungen und 86 Tabellen. 1958. Broschiert DM 62,—, Ganzleinen DM 65,—

Der Band enthält sämtliche Vorträge und Diskussionen der Tagung und stellt so eine zuverlässige und unentbehrliche Informationsquelle über den gegenwärtigen Stand der internationalen Silikoseforschung dar.

Inhaltseinteilung:

A. Grundlagenforschung
B. Tierexperimentelle Staublungenforschung
C. Elektronenmikroskopische Forschung
D. Staubmessung
E. Emphysem, Bronchitis und Silikose (Pneumoconiosis)
F. Einzelvorträge

Die Referenten vertraten folgende Länder: Belgien – Deutschland – Frankreich – Großbritannien – Holland – Italien – Schweden – Schweiz – Südafrikanische Union und Ungarn.

Ausführlicher Prospekt steht auf Wunsch kostenlos zur Verfügung.

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

Band 162 Januar 1959 Heft 1

Aus dem Forschungslaboratorium der Firma W. Carstens, Hamburg

Viskositätsmessungen an binären Diepoxydharz-Gemischen

Zur Theorie der Weichmacher-Wirksamkeit

Von Franz Lebok

Mit 14 Abbildungen und 5 Tabellen

(Eingegangen am 10. Oktober 1958)

Weichmacher vermögen bekanntlich die Einfriertemperatur fester Harze herabzusetzen. Deshalb kann man die Wirkung der Weichmacher auch am unmittelbarsten durch die Herabsetzung der Einfriertemperatur untersuchen. Die Viskosität von Natur- oder Kunstharzen beträgt bei der Einfriertemperatur ungefähr 10^{13} Poise (1). Da die Einfriertemperatur eines Weichmachers weit unter Zimmertemperatur liegt, und zwar um so tiefer, je kleiner die Viskosität bei Zimmertemperatur ist, so liegt es nahe, zu erwarten, daß die Einfriertemperatur von Mischungen aus einem Polymerisat und einem Weichmacher *dann* die Gebrauchstemperatur, normalerweise die Zimmertemperatur, unterschreitet, wenn die Mischviskosität, die zwischen derjenigen der beiden Komponenten liegt, kleiner als 10^{13} Poise ist.

K. Leilich (2) hat bereits 1942 gezeigt, daß häufig zwischen der Weichmacherwirkung und der Viskositätslage des Weichmachers einerseits sowie dem Temperatur-Koeffizienten seiner Viskosität andererseits ein regelmäßiger Zusammenhang besteht.

Flach verlaufende Viskositätskurven von Weichmachern deuten danach allgemein auf ein Erzeugnis, das die Einfriertemperatur erheblich zu reduzieren imstande ist und dadurch eine gute Plastifizierung des Harzes herbeiführt. *Leilich* hat seine experimentellen Untersuchungen an PVC-Massen durchgeführt. Liegt seinen dabei erhaltenen Resultaten ein allgemeines Prinzip zugrunde, dann sind die mechanischen Eigenschaften weichgemachter Natur- oder Kunstharze tatsächlich von dem Viskositätsverhalten des Weichmachers abhängig.

Diese Auffassung ist trotz verschiedentlich festgestellter Abweichungen in gewissem Rahmen anerkannt.

Wenn man allerdings die *Leilich*sche Regel auf ihren quantitativen Inhalt überprüft (siehe z. B. *E. Jenckel* in *H. A. Stuart*, „Physik der Hochpolymeren", Band IV, S. 580 u. 581), so erweist sie sich streng genommen nur dann als richtig, wenn man eine Wechselwirkung zwischen einem Polymeren und seinem Weichmacher ausschließt. Nur, wenn keine Wechselwirkung vorliegt, ist ja eine regellose oder richtiger statistische Verteilung zwischen allen Molekülarten gegeben.

Eine physikalische Wechselwirkung in einem weichgemachten Polymerisat wird aber eigentlich in den meisten Fällen zwischen Polymerisat und Weichmacher angenommen; auch *Leilich* spricht in seiner Arbeit z. B. sehr ausführlich von der Solvatation als einer polaren Einflußnahme des Polymerisates auf die relativ kleinen Weichmachermoleküle. Alle Vorstellungen, die man sich von der Solvatation macht, sind nicht mehr mit einer statistischen Verteilung der in einem Gemisch vorhandenen Molekülarten in Einklang zu bringen, sondern müssen zur Annahme einer bestimmten Anordnung der einzelnen Komponenten zueinander führen.

In der vorliegenden Arbeit soll nun versucht werden, diesen Widerspruch auf Grund von experimentellen Untersuchungen aufzuklären.

Da allein nur die „äußere Weichmachung" interessierte, mit Sicherheit also ausgeschlossen werden sollte, daß chemische Reaktionen zwischen Harz und Weichmacher wirksam werden, wurden Stoffe gesucht:

a) die möglichst in einer homologen Reihe als nicht zu stark polydisperse Produkte greifbar sind,

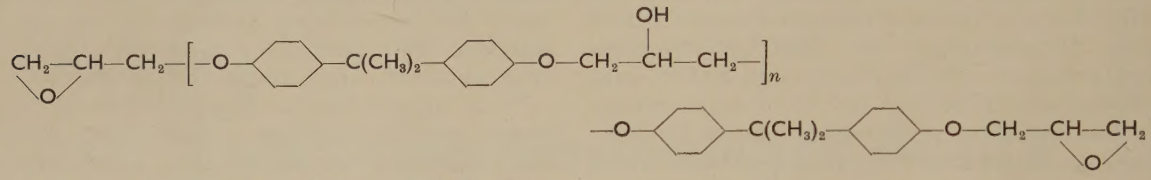
b) deren charakteristische Gruppe mit ihren chemischen Eigenschaften die Molekülstruktur beherrscht, so daß alle anderen Bauelemente zum mindesten nicht stark in Erscheinung treten können, und

c) bei denen je nach Zahl der Zwischenglieder oder der Größe des Moleküls bei Raumtemperatur flüssige, hochviskose bis harzartig-feste Zustände vorliegen, bei denen also

die Viskositätslage über einen sehr großen Bereich streut.

Diese Forderungen müssen erhoben werden, wenn man zunächst zwischen einer möglichen oder einer nicht vorhandenen Wechselwirkung entscheiden und wenn man dann eine gefundene Wechselwirkung zwischen dem „festen" Stoff und seinem Weichmacher als direktes oder abgeleitetes Maß für die Weichmacherwirksamkeit auf physikalische Kräfte, wie z. B. Solvatation, Assoziation, *van-der-Waals*sche Kräfte usw., zurückführen will.

Als solche Stoffe bieten sich die von der Shell AG auf den Markt gebrachten Epikote-Harze (3) an, die Kondensationsprodukte von Epichlorhydrin und Dioxydiphenylpropan darstellen und bei welchen durch die Zahl der Zwischenglieder (n) Variationsmöglichkeiten hinsichtlich Schmelzpunkt und Viskositätslage gegeben sind:



In der nachstehenden Tab. 1 sind die hier interessierenden Eigenschaften dieser Produkte nach *L. Korfhage* (3) wiedergegeben.

In der Abb. 1 sind die Viskositäts-Temperatur-Kurven der ersten 4 Harze dieser Tabelle in einfach logarithmischem Maßstabe dargestellt.

Epikote 1007 und 1009 sind in dieser Abbildung nicht enthalten. Da die in der Tab. 1 genannten bei Raumtemperatur flüssigen Epoxydharze (Epikote 828 und 834) für eine breitere Untersuchung nicht ausreichten, wurden noch einige Polyglycidyläther, bestehend aus Kondensationsprodukten von Epichlorhydrin und Alkoholen, sowie zwei Epoxydderivate aus Anilin und Epichlorhydrin als flüssige Epoxydharze in die Untersuchungen eingeschlossen.

In der Tab. 2 sind die Eigenschaften dieser Produkte zusammengefaßt.

In der Abb. 2 sind die Viskositäts-Temperaturkurven der in Tab. 2 genannten flüssigen Epoxydharze in einfach logarithmischem Maßstabe dargestellt.

Dazu wurden noch die Viskositäts-Temperatur-Kurven von Dibutylphthalat und einem Polyvinyläthyläther (Lutonal A 25) aufgenommen.

Bei Betrachtung der Abb. 1 und 2 läßt sich zusammenfassend folgendes feststellen:

1. Wenn man die Kurven der Abb. 1 und 2 umzeichnet und $\ln \eta$ bzw. $\log \eta$ in Abhängigkeit von $\frac{1}{T}$ darstellt, so kann man zeigen, daß in dem nicht sehr großen Temperatur-Intervall von $+ 10°$ C bis $+ 90°$ C die Formel

$$\ln \eta = \ln K + \frac{Q}{RT} \quad (4) \quad (5) \qquad [1]$$

nicht gilt. Bereits *E. Jenckel* (4) hat darauf hingewiesen, daß nur bei kleinen Ausgangsviskositäten die Viskosität mit sinkender Temperatur der Formel [1] folgt, sich bei hoher Viskosität aber sehr viel stärker ändert. *Jenckel* hat dieser Beobachtung durch ein Zusatzglied zur Formel Rechnung getragen, so daß bei ihm die vervollständigte Formel

Tabelle 1

	Ep. 828	Ep. 834	Ep. 1001	Ep. 1004	Ep. 1007	Ep. 1009
Glied „n" nach Formel	> 0	< 1	~ 2	< 4	~ 9	< 12
Epoxyd-Äquivalentgewicht[1]).	~ 200	~ 250	~ 480	~ 950	~ 1800	~ 3500
Molekulargewicht.....	~ 380	~ 470	~ 900	~ 1400	~ 2900	~ 3800
Schmelzpunkt in °C	8–12	20–28	64–76	95–105	127–133	145–155

[1]) Dioxan-HCl-Methode.

Tabelle 2

	Glycidyl-äther I	Glycidyl-äther II	Glycidyl-äther III	Amino-Di-Epoxyd I	Amino-Di-Epoxyd II
Epoxyd-Äquivalent-Gewicht[1])	~ 160	~ 155	~ 150	~ 180	~ 110
Molekulargewicht	~ 220	~ 180	~ 170	~ 340	~ 210
Stockpunkt	— 23°C	— 33°C	— 68°C	—	—

[1]) Dioxan-HCl-Methode.

lautet:

$$\ln \eta = \ln K + \frac{Q}{RT} + \frac{Q}{RT} \cdot \varkappa \cdot e^{\frac{-Q}{RT}}. \qquad [2]$$

Dabei weist er darauf hin (5), daß sich in einem relativ kleinen Temperaturbereich bereits die Temperaturabhängigkeit von Q und $\ln K$ bemerkbar macht, wobei es gleichgültig ist, ob eine Veränderung von Q oder von $\ln K$ mit der Temperatur beim Konstanthalten der anderen Größe das Viskositätsverhalten richtig wiedergibt.

2. Obwohl die Viskositätslagen und die Temperatur-Koeffizienten der untersuchten flüssigen Aethoxylinharze in einem weiten Bereich variieren, läßt sich aus diesen Messungen die Weichmacherwirksamkeit der flüssigen Epoxydharze auf feste Epoxydharze nur grob qualitativ schätzen. Wenn auch der Glycidyläther III die niedrigste Viskositätslage und den niedrigsten Temperaturkoeffizienten aufweist, wenn darüber hinaus beispielsweise das flüssige, stickstoffhaltige Epoxydharz II und der Glycidyläther II bei annähernd gleicher Viskositätslage bei Raumtemperatur offensichtlich verschiedene Temperaturkoeffizienten erkennen lassen, so sind die Unterschiede dennoch nicht so groß, daß mit Sicherheit Abweichungen von der *Leilich*schen Regel in der Weichmacherwirksamkeit der flüssigen Epoxydharze auf die festen Epoxydharze rein phänomenologisch festgestellt werden könnten.

Da bei der gestellten Aufgabe nicht die Frage interessierte, welche physikalischen Kräfte im einzelnen in Mischungen tatsächlich wirksam werden und eine Wechselwirkung zwischen Harz (Polymeren) und Weichmacher verursachen, war es von vornherein nicht beabsichtigt, beispielsweise die Aktivierungsenergie (Q) oder die Aktionskonstante ($\ln K$) nach Gleichung [1] zu diskutieren. Dieses muß gegebenenfalls später an anderer Stelle geschehen. An Polystyrol-Lösungen haben *E. Jenckel* und *G. Rehage* (6) solche Ermittlungen angestellt.

Bei der vorliegenden Aufgabe war das Viskositätsverhalten von binären Gemischen der in Tab. 1 und 2 aufgeführten Epoxydharze meßtechnisch leicht zu erfassen, weil die Zähigkeiten der Mischungen im allgemeinen nicht oberhalb 10^5 Poise liegen. Es sollte daher im Rahmen dieser Arbeit versucht werden, mit einfachen Mitteln festzustellen, ob die oben wiedergegebene Auffassung von *Leilich* mehr als eine Faustregel ist.

Zu diesem Zwecke wurden die in den Abb. 1 und 2 in ihrem Viskositäts-Temperatur-Verhalten dargestell-

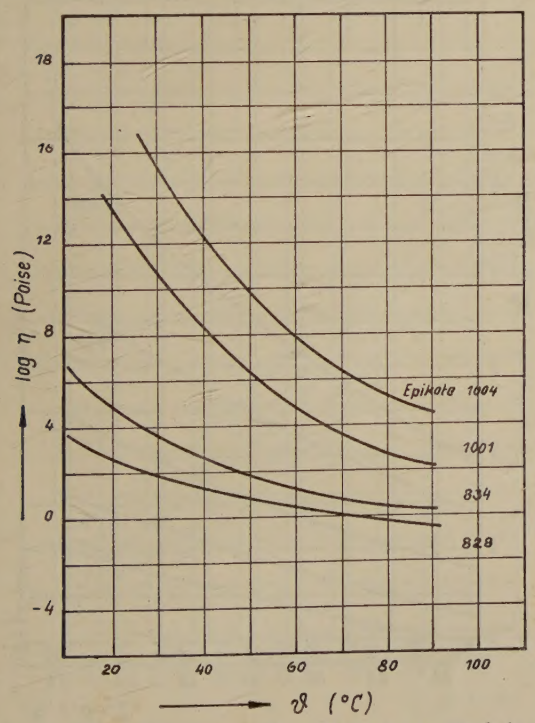


Abb. 1. Viskosität von Epikote-Harzen als Funktion der Temperatur

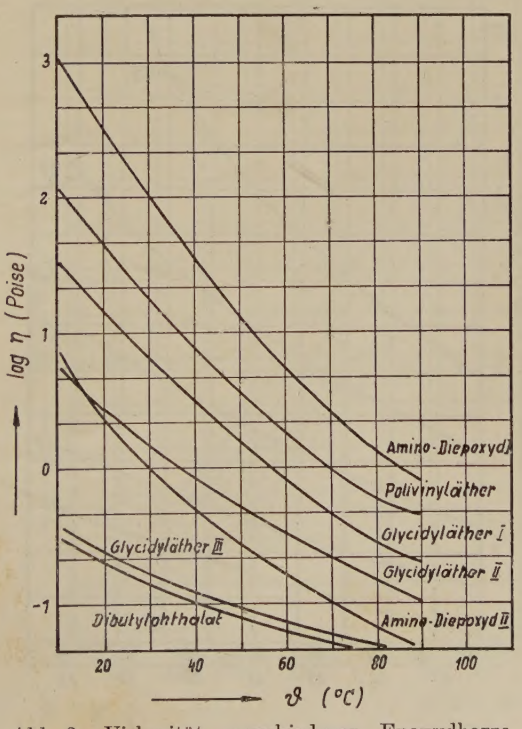


Abb. 2. Viskosität verschiedener Epoxydharze als Funktion der Temperatur

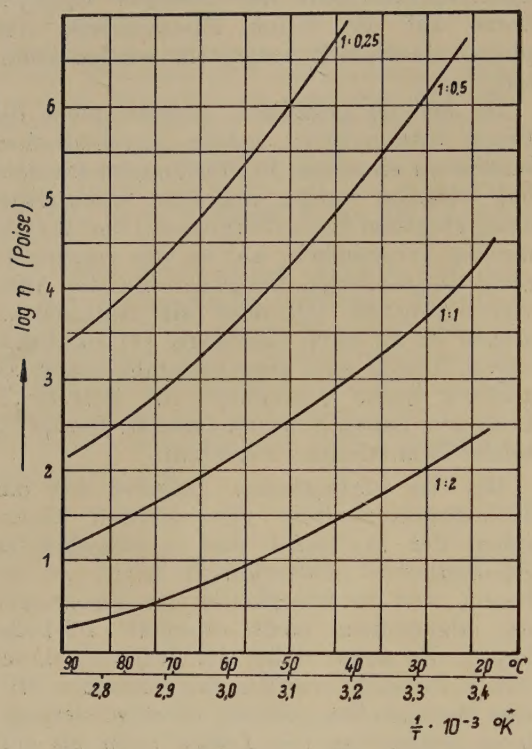


Abb. 3. Epikote 1007 – Dibutylphthalat

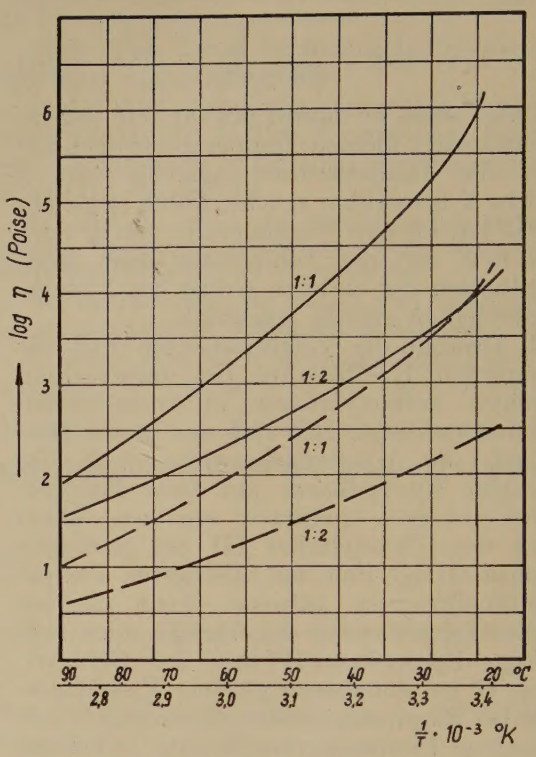


Abb. 4. Epikote 1009 – Amino-Diepoxyd II — Epikote 1009 – Glycidyläther III – – – –

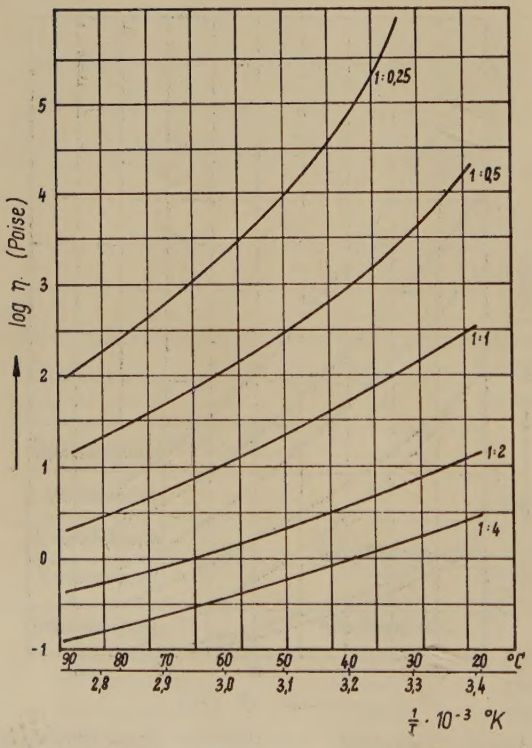


Abb. 5. Epikote 1004 – Glycidyläther III

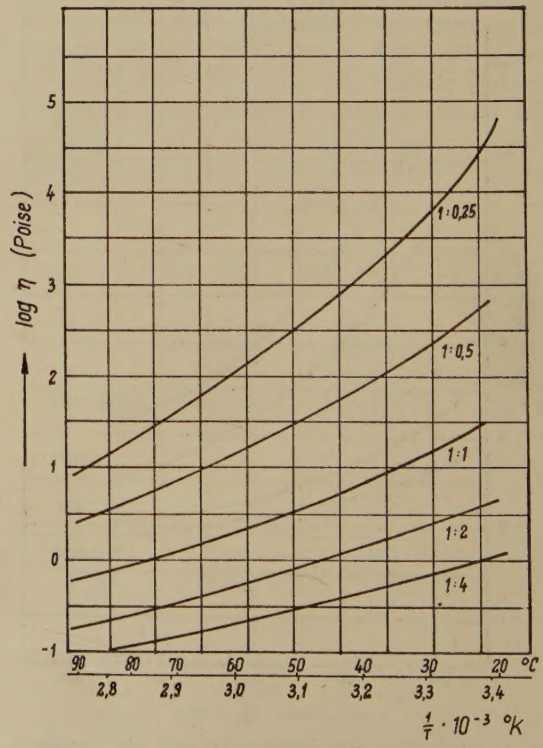


Abb. 6. Epikote 1001 – Glycidyläther III

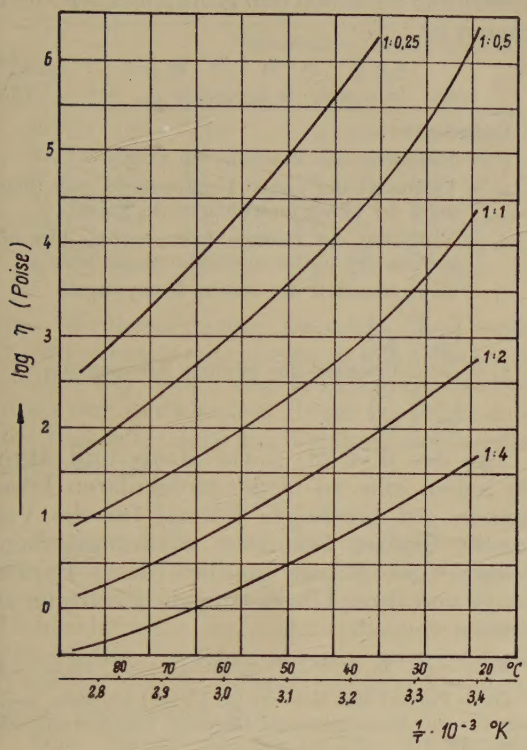


Abb. 7. Epikote 1004 – Amino-Diepoxyd II

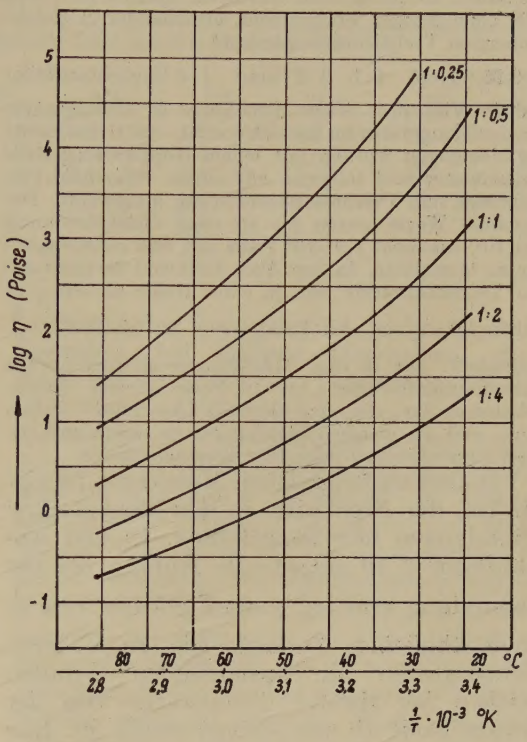


Abb. 8. Epikote 1001 – Amino-Diepoxyd II

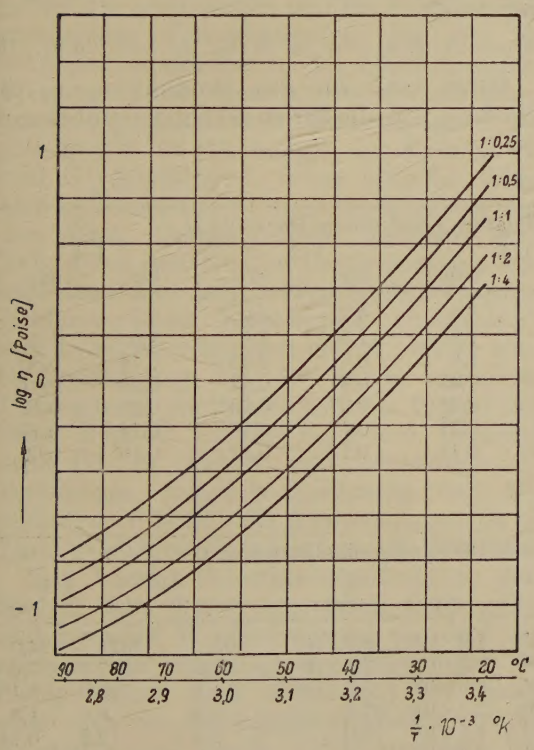


Abb. 9. Glycidyläther I – Amino-Diepoxyd II

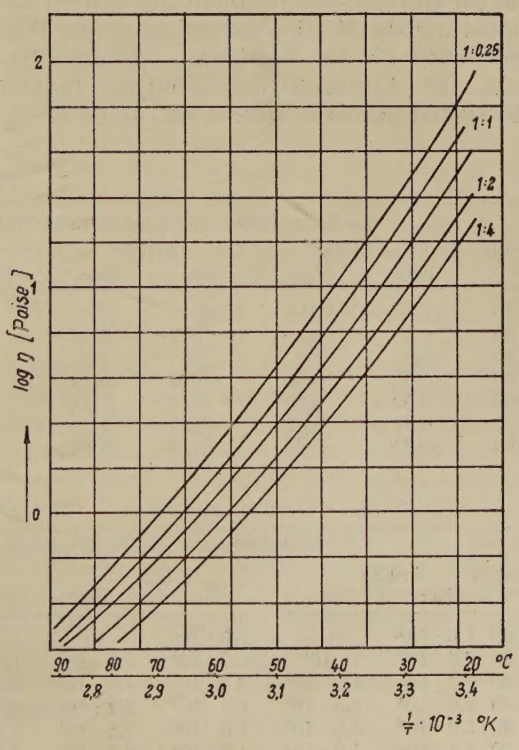


Abb. 10. Epikote 828 – Glycidyläther I

ten Stoffe, zu denen noch vereinzelt Epikote 1007 und 1009 hinzugezogen worden sind, miteinander in gleichbleibenden Verhältnissen gemischt

(1:0,25 1:0,5 1:1 1:2 und 1:4 Gewichtsanteile)

und die Viskosität dieser Mischungen in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von 20—85° C bestimmt. Die Messungen wurden mit einem Höppler-Kugelfall-Viskosimeter und teilweise mit einem Brookfield-Viskosimeter mit Thermostateinrichtung ausgeführt. Die einzelnen Werte waren bis zu einer Größenordnung von 10^4, maximal $1{,}0 \cdot 10^5$ Poise gut und reproduzierbar zu bestimmen. In den Abb. 3–10 sind die gemessenen Viskositätswerte von je einer Reihe als $\log \eta$ in Abhängigkeit von der Temperatur im Maßstabe $\frac{1}{T}$ dargestellt. Die in den Abbildungen eingezeichneten Kurvenverläufe über $1{,}0 \cdot 10^5$ Poise stellen Extrapolationen dar, die man deshalb für erlaubt halten kann, weil die gleichen Mischungen in einem anderen Mischungsverhältnis irgendwie korrespondieren.

Von den umfangreichen Messungen ist nur ein Teil der Ergebnisse in den dargestellten Abbildungen hier festgehalten. In den Abbildungen 3–10 zeigen alle Kurven bei der Darstellung von $\log \eta$ als Funktion von $\frac{1}{T}$ einen ähnlichen Verlauf. Die zu höheren Temperaturen hin auslaufenden Geraden weichen bei tieferer Temperatur von der Gradlinigkeit ab und steigen steiler an. Nur sehr wenige Kurven sind wirklich annähernd Geraden.

Für die Auswertung der erzielten Resultate und für theoretische Betrachtungen steht zunächst nur die Mischungsregel nach *van Wyk* und *Seeder* (7) zur Verfügung, welche allgemein für Eigenschaftsänderungen binärer Flüssigkeitsgemische gilt, sofern keine Wechselwirkung zwischen den Komponenten zu erwarten ist.

$$\eta = c_1 \cdot \eta_1 + c_2 \cdot \eta_2 \qquad [3a]$$

$$\ln \eta = c_1 \cdot \ln \eta_1 + c_2 \ln \eta_2. \qquad [3b]$$

Es bedeuten:

η = Viskosität der Mischung (in Poise),

η_1 = Viskosität der ersten Komponente, hier allgemein der höher-molekularen (in Poise),

η_2 = Viskosität der zweiten Komponente, hier allgemein der nieder-molekularen (in Poise),

c_1 = Gewichtsanteil der ersten Komponente $\left(\frac{g_1}{g_1 + g_2}\right)$

c_2 = Gewichtsanteil der zweiten Komponente $\left(\frac{g_2}{g_1 + g_2}\right)$.

Van der Wyk (8) sowie *Meyer* und *Mark* (9) haben eine an nieder-molekularen Lösemitteln gut bestätigte Formel für die Viskosität binärer Gemische bekanntgegeben; *Jenckel* und *Rehage* glauben diese Formel auf Grund ihrer Überlegungen bestätigen zu können (loc. cit):

$$\ln \eta = c^2_1 \cdot \ln \eta_1 + 2c_1 \cdot c_2 \cdot \ln \eta_{12} + c^2_2 \cdot \ln \eta_2. \qquad [4]$$

Diese Formel läßt sich aus [3b] leicht ableiten, wenn man für die Mischungsregel folgende Erweiterung einführt, da

$$c_1 + c_2 = 1 \quad \text{ist:}$$

$$\ln \eta = (c_1 + c_2)\ (c_1 \cdot \ln \eta_1 + c_2 \cdot \ln \eta_2) \qquad [5]$$

Die Formel [5] führt in ihrer Weiterentwicklung zu dem Ansatz:

$$\ln \eta = c^2_1 \cdot \ln \eta_1 + c_1 \cdot c_2 \cdot \ln (\eta_1 \cdot \eta_2) + c^2_2 \cdot \ln \eta_2. \qquad [6]$$

Führt man für das Produkt $\eta_1 \cdot \eta_2$ die Größe η_{12} ein, die der zu suchenden unbekann-

Tabelle 3

Viskositäten von Gemischen aus Glycidyläther I und Amino-Diepoxyd II

Temp.	1:0,25		1:0,5		1:1		1:2		1:4	
°C	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.
20	11,8	10,0	8,1	7,0	6,2	5,0	4,7	3,9	3,7	3,0
30	4,1	3,8	3,3	2,9	2,5	1,9	1,9	1,6	1,6	1,1
40	1,9	1,8	1,5	1,4	1,2	1,0	0,91	0,85	0,74	0,60
50	0,95	0,92	0,78	0,74	0,61	0,53	0,47	0,42	0,38	0,31
60	0.52	0,55	0,44	0,44	0,34	0,32	0,27	0,26	0,22	0,19
70	0,34	0,35	0,28	0,28	0,22	0,21	0,17	0,16	0,14	0,13
80	0,23	0,24	0,19	0,19	0,15	0,14	0,13	0,12	0,10	0,09

Tabelle 4

Viskositäten von Gemischen aus Epikote 1001 und Amino-Diepoxyd II

Temp.	1:0,25		1:0,5		1:1		1:2		1:4	
°C	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.
20	$1{,}6 \cdot 10^{11}$	—	$2{,}6 \cdot 10^9$	10^5	$1{,}5 \cdot 10^7$	$1{,}6 \cdot 10^3$	$8{,}3 \cdot 10^4$	155	1324	24,0
30	$2{,}3 \cdot 10^8$	$7 \cdot 10^5$	$9{,}7 \cdot 10^6$	$6{,}8 \cdot 10^3$	$1{,}8 \cdot 10^5$	$3{,}5 \cdot 10^2$	$3{,}3 \cdot 10^3$	39,6	137	7,6
40	$3{,}3 \cdot 10^6$	$1{,}2 \cdot 10^4$	$2{,}4 \cdot 10^5$	$1{,}0 \cdot 10^3$	$9{,}4 \cdot 10^3$	$8{,}6 \cdot 10^1$	$3{,}6 \cdot 10^2$	14,1	26,6	3,1
50	$9{,}6 \cdot 10^4$	$1{,}5 \cdot 10^3$	$1{,}2 \cdot 10^4$	$2{,}4 \cdot 10^2$	$8{,}1 \cdot 10^2$	$2{,}7 \cdot 10^1$	57,3	5,3	6,9	1,3
60	$5{,}9 \cdot 10^3$	$3{,}8 \cdot 10^2$	$1{,}0 \cdot 10^3$	$7{,}6 \cdot 10^1$	$1{,}2 \cdot 10^2$	$1{,}1 \cdot 10^1$	13,0	2,4	2,3	0,71
70	$7{,}4 \cdot 10^2$	$1{,}2 \cdot 10^2$	$1{,}7 \cdot 10^2$	$2{,}7 \cdot 10^1$	$2{,}7 \cdot 10^1$	4,9	4,3	1,3	0,99	0,42
80	$1{,}2 \cdot 10^2$	$4{,}1 \cdot 10^1$	$4{,}1 \cdot 10^1$	$1{,}2 \cdot 10^1$	8,6	2,5	1,8	0,75	0,50	0,26

Tabelle 5

Viskositäten von Gemischen aus Epikote 1004 und Glycidyläther III

Temp.	1:0,25		1:0,5		1:1		1:2		1:4	
°C	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.
20	$7{,}8 \cdot 10^{15}$	10^{7}	$1{,}4 \cdot 10^{13}$	$2{,}2 \cdot 10^{4}$	$5{,}3 \cdot 10^{9}$	$4{,}0 \cdot 10^{2}$	$2{,}0 \cdot 10^{6}$	$1{,}8 \cdot 10^{1}$	$3{,}7 \cdot 10^{3}$	2,9
30	$3{,}9 \cdot 10^{12}$	$4{,}8 \cdot 10^{5}$	$2{,}3 \cdot 10^{10}$	$3{,}95 \cdot 10^{3}$	$3{,}8 \cdot 10^{7}$	$1{,}65 \cdot 10^{2}$	$6{,}4 \cdot 10^{4}$	8,92	$3{,}8 \cdot 10^{2}$	1,65
40	$8{,}2 \cdot 10^{9}$	$5{,}5 \cdot 10^{4}$	$1{,}3 \cdot 10^{8}$	$9{,}4 \cdot 10^{3}$	$7{,}1 \cdot 10^{5}$	$6{,}1 \cdot 10^{3}$	$3{,}9 \cdot 10^{3}$	4,68	$6{,}2 \cdot 10^{1}$	0,97
50	$5{,}2 \cdot 10^{7}$	$9{,}8 \cdot 10^{3}$	$1{,}8 \cdot 10^{6}$	$3{,}1 \cdot 10^{2}$	$2{,}6 \cdot 10^{4}$	$2{,}6 \cdot 10^{1}$	$3{,}9 \cdot 10^{2}$	2,60	$1{,}3 \cdot 10^{1}$	0,59
60	$1{,}1 \cdot 10^{6}$	$2{,}3 \cdot 10^{3}$	$6{,}6 \cdot 10^{4}$	$1{,}2 \cdot 10^{2}$	$2{,}1 \cdot 10^{3}$	$1{,}25 \cdot 10^{1}$	$6{,}5 \cdot 10^{1}$	1,61	4,00	0,41
70	$6{,}8 \cdot 10^{4}$	$7{,}2 \cdot 10^{2}$	$6{,}5 \cdot 10^{3}$	$5{,}7 \cdot 10^{1}$	$3{,}4 \cdot 10^{2}$	6,85	$1{,}8 \cdot 10^{1}$	1,04	1,68	0,29
80	$1{,}2 \cdot 10^{4}$	$2{,}6 \cdot 10^{2}$	$1{,}4 \cdot 10^{3}$	$2{,}8 \cdot 10^{1}$	$1{,}0 \cdot 10^{2}$	4,2	7,62	0,69	0,94	0,21

ten Wechselwirkung zwischen den beiden Komponenten entspricht, so gilt offenbar für Stoffe, bei denen die Weichmacherwirkung nach der *Leilich*schen Regel vorwiegend auf die Viskositätslage des Weichmachers zurückzuführen ist:

$$\sqrt{\eta_1 \cdot \eta_2} = \eta_{12}. \qquad [7]$$

Rechnet man nach Formel [3b], welche die gleichen Resultate wie Formel [6] ergeben muß, die Viskositätswerte für unsere binären Gemische nach, so kommt man zu Viskositätswerten, welche in den nachfolgenden Tabellen 3–5 den experimentell ermittelten gegenübergestellt sind.

Man erkennt aus der in Tab. 3 vorgenommenen Gegenüberstellung, daß bei dem System Glycidyläther I und Amino-Diepoxyd II im ganzen untersuchten Temperaturgebiet die berechneten und die experimentell ermittelten Viskositätswerte für alle Mischungen zumindest in der Größenordnung übereinstimmen und ab 40° C sich sogar kaum im Zahlenwert unterscheiden. Das gleiche gilt für Mischungen aus Epikote 828 und Glycidyläther I, deren einzelne Werte hier in Tabellenform nicht niedergelegt worden sind. Demgegenüber bestehen nach Tab. 4 bei den binären Gemischen aus Epikote 1001 und Amino-Diepoxyd II zwischen Rechnung und Experiment Unterschiede von 4 Größenordnungen bei 20°, bis zu einer Größenordnung bei 60° sowie erhebliche Unterschiede im Zahlenwert bei 70 und 80°. Beim System Epikote 1004 und Glycidyläther III in Tab. 5 sind schließlich die Differenzen zwischen Rechnung und Experiment so kraß, daß Abweichungen bis zu 7 und 8 Größenordnungen festgestellt werden.

Man kommt daher zwangsläufig zu dem Schluß, daß die experimentell festgestellte und gesuchte Wechselwirkung η_{12} nicht das geometrische Mittel aus den Viskositäten der Komponenten nach Formel [7] sein kann, wenn man von der logarithmischen Form der Mischungsregel nach [3b] ausgeht. Die Wechselwirkung läßt sich also aus den Viskositäten der Komponenten nicht ermitteln. Lediglich bei binären Gemischen, deren Komponenten sich im Viskositätsverhalten nicht sehr stark unterscheiden, wie es etwa für das System Glycidyläther I und Amino-Diepoxyd II gilt, ist annähernd die Wechselwirkung aus den Viskositäten der Komponenten nach Formel [7] zu berechnen. Damit könnte wenigstens für die untersuchten binären Gemische aus Epoxydharzen nachgewiesen werden, daß die *Leilich*sche Regel tatsächlich mit ihrem quantitativen Gehalt nur für solche Stoffe gilt, bei denen zwischen den einzelnen Komponenten keine physikalischen Kräfte wirksam werden. Wenn physikalische Kräfte, wie Solvatationen, stärkeren Einfluß gewinnen, gilt die *Leilich*sche Regel nicht mehr. Es erhebt sich selbstverständlich die Frage, ob die an Epoxydharzen festgestellten Resultate grundsätzlich für alle binären Gemische aus einem Polymerisat und Weichmacher gelten.

Versucht man schließlich, sich einen Überblick darüber zu verschaffen, wie groß die Weichmacherwirksamkeit bei binären Gemischen sein kann, wenn physikalische Kräfte zwischen Polymerisat und Weichmacher größere Bedeutung gewinnen, dann kann man in der Weise vorgehen, daß die Differenz aus dem rechnerisch nach Formel [3b] ermittelten Wert für $\ln \eta$ und dem experimentell gefundenen, korrespondierenden Wert – diese Differenz im nachfolgenden mit Δ bezeichnet – in Abhängigkeit von dem Anteil Weichmacher in den Gemischen gebracht wird. Es erhebt sich dabei zunächst wieder die Frage, welches Konzentrationsmaß theoretisch gerechtfertigt ist, worauf *E. Jenckel* und *G. Rehage* (6) auf S. 251 hingewiesen haben. Trotz dieses Hinweises wurden für die folgenden Darstellungen wiederum die jeweiligen Anteile Polymerisat und Weichmacher in Gewichtsteilen wiedergegeben:

$$c_1 = \frac{g_1}{g_1 + g_2} \quad \text{und} \quad c_2 = \frac{g_2}{g_1 + g_2}.$$

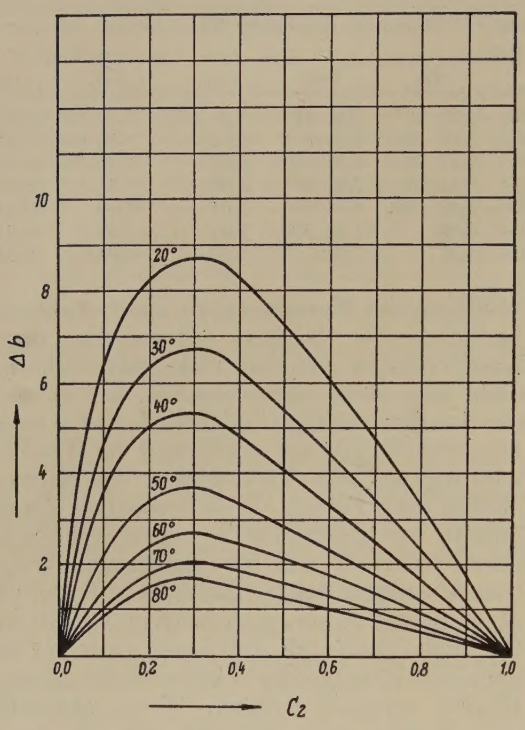


Abb. 11. Epikote 1004 – Glycidyläther III

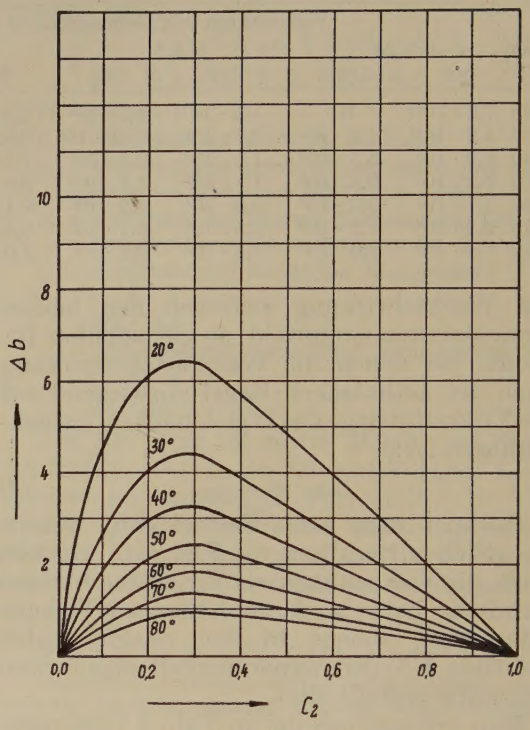


Abb. 12. Epikote 1001 – Glycidyläther III

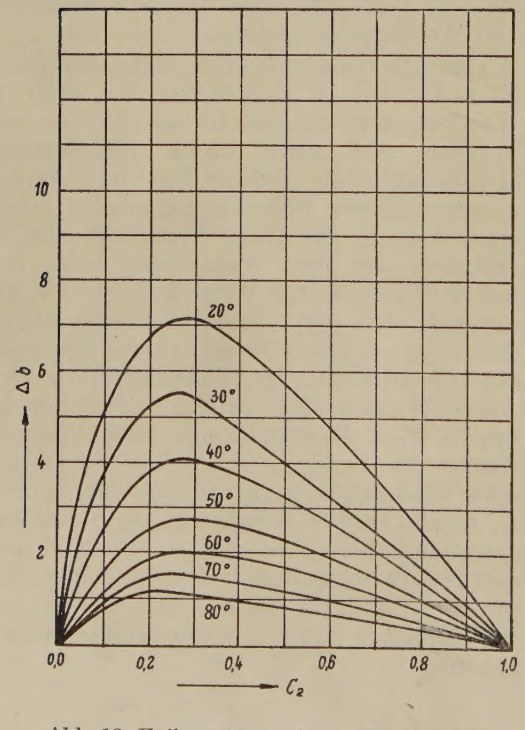


Abb. 13. Epikote 1004 – Amino-Diepoxyd II

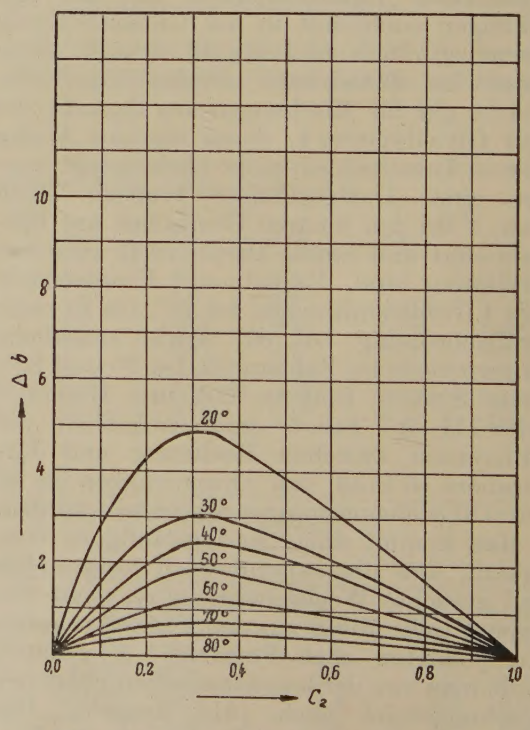


Abb. 14. Epikote 1001 – Amino-Diepoxyd II

Unter Δ versteht man dann

$$\Delta = c_1 \cdot \ln \eta_1 + c_2 \cdot \ln \eta_2 - [\ln \eta]_i , \qquad [8]$$

wenn

$[\ln \eta]_i$ dem experimentell bestimmten Wert für die Viskosität eines binären Gemisches mit c_1 als Polymerisat- bzw. c_2 als Weichmacher-Anteil entspricht.

Bei den Abb. 11–14 wurde der Einfachheit halber

$$\Delta_b = c_1 \cdot \log \eta_1 + c_2 \cdot \log \eta_2 - [\log \eta]_i \qquad [9]$$

(wobei bekanntlich $\Delta_b \cdot 2{,}3026 = \Delta$ ist)

in Abhängigkeit von c_1 bzw. c_2 eingezeichnet. Die Kurven in diesen Abbildungen stellen Maximum-Kurven dar.

Sie zeigen ihr Maximum bei einem c_2 von etwa 0,2–0,3. Die Kurven in den Abb. 11–14 weisen gleichzeitig darauf hin, daß zwischen Polymerisat bzw. Harz und dem Weichmacher eine echte Wechselwirkung besteht, d. h. daß der Weichmacher nicht nur auf das Harz Einfluß nimmt, sondern umgekehrt auch das Harz auf den Weichmacher. Für jedes binäre Gemisch läßt sich die Weichmacherwirksamkeit durch die Scheitelhöhe des Maximums angeben; sie beträgt für die in den Abbildungen 11–14 dargestellten Gemische bei 20° C:

1. Epikote 1004/Glycidyläther III $\Delta_{bmax} = 8{,}9$ bzw. $\Delta_{max} = 20{,}5$
2. Epikote 1001/Glycidyläther III $\Delta_{bmax} = 6{,}4$ bzw. $\Delta_{max} = 14{,}8$
3. Epikote 1004/Amino-Diepoxyd II $\Delta_{bmax} = 7{,}2$ bzw. $\Delta_{max} = 16{,}6$
4. Epikote 1001/Amino-Diepoxyd II $\Delta_{bmax} = 4{,}8$ bzw. $\Delta_{max} = 11{,}1$

Analysiert man die Kurven der Abb. 11–14, so gilt offenbar für größere Weichmacher-Anteile ($c_2 > 0{,}5$) in guter Übereinstimmung:

$$\ln \frac{\Delta_b}{c_1 \cdot c_2} = K_{12} - \varkappa \cdot c_2 \qquad [10]$$

bzw.:

$$\ln \frac{\Delta}{c_1 \cdot c_2} = \ln \eta_{12} - \varkappa \cdot c_2 \qquad [11]$$

Danach würde die Formel für die Viskositäten von binären Gemischen aus Harz und Weichmacher bei Vorhandensein einer Wechselwirkung zwischen Harz und Weichmacher lauten:

$$\ln \eta = c_1 \cdot \ln \eta_1 + c_2 \cdot \ln \eta_2 - c_1 c_2 \cdot \eta_{12} \cdot e^{-\varkappa c_2} . \qquad [12]$$

Das Vorzeichen des dritten Gliedes auf der rechten Seite von Formel [12] ist immer dann negativ, wenn die Wechselwirkung zwischen Harz und Weichmacher – η_{12} – die Viskositätslage der Gemische senkt und damit eine Wirksamkeit des Weichmachers im üblichen Sinne dokumentiert. Das gleiche dritte Glied der Formel [12] wird 0 oder nähert sich 0, wenn keine Wechselwirkung zwischen Harz und Weichmacher vorhanden ist oder diese zu vernachlässigen ist.

Der Ausdruck η_{12} kann nach dem Vorausgegangenen keinen bestimmten physikalischen Begriff beinhalten, sondern stellt lediglich einen temperaturabhängigen Proportionalitätsfaktor für die sich im rheologischen Bereich abspielende Wechselwirkung zwischen Harz (Polymerisat) und Weichmacher dar. η_{12} muß um so kleiner werden, je höher die Temperatur den Wechselwirkungskräften entgegenarbeitet und dadurch freie Beweglichkeit der Moleküle verursacht, die letztlich zu einer statistischen Verteilung aller Molekülarten führt. $\varkappa$ ist nur bei Weichmacher-Anteilen größer als 0,5 annähernd eine Konstante. Bei kleineren Weichmacheranteilen zeigt sie Konzentrationsabhängigkeit und kann auf den zwei- bis dreifachen Wert anwachsen. Sie könnte unter Umständen als „Packungseffekt" physikalisch gedeutet werden.

Zusammenfassung

Auf Grund von Viskositätsmessungen an binären Gemischen aus festen und flüssigen Epoxydharzen wurde die *Leilich*sche Regel auf ihren quantitativen Inhalt untersucht. Die *Leilich*sche Regel führt die Weichmacherwirkung auf die Viskositätslage und den Temperaturkoeffizienten der Viskosität eines Weichmachers zurück. Es wurde dabei festgestellt, daß die Weichmacherwirkung nur dann wirklich von der Viskositätslage und ihrem Temperaturkoeffizienten allein abhängt, wenn keine physikalischen Kräfte zwischen Harz und Weichmacher vorhanden sind oder wenn diese sehr gering sind.

Ohne die Kräfte zwischen den einzelnen Bestandteilen der Gemische (z. B. Solvatationen usw.) physikalisch zu deuten, wird gezeigt, daß sich eine Wechselwirkung dieser Kräfte im rheologischen Bereich deutlich bemerkbar macht. Zur mathematischen Erfassung aller Zusammenhänge wird eine Formel zur Diskussion gestellt, in welche ein Ausdruck für diese Wechselwirkung eingeht.

Schrifttum

1) *Jenckel, E.* und *Überreiter*, Z. phys. Chem. **182** A, 361 (1938); *Jenckel, E.*, Z. Elektrochem. **43**, 796 (1937).
2) *Leilich, K.*, Kolloid-Z. **99**, 107 (1942).
3) *Korfhage, L.*, Fette, Seifen, Anstrichmittel **57**, 696 (1955).
4) *Jenckel, E.*, Z. phys. Chem. **184** B, 309 (1939).
5) *Stuart, H. A.*, Physik der Hochpolymeren Band IV, 581 (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956).
6) *Jenckel, E.* und *G. Rehage*, Z. makromol. Chem. **6**, 243 (1951).
7) *van Wyk* und *Seeder*, Physica **4**, 1073 (1937); **6**, 129 (1939) und **7**, 45 (1940).
8) *van der Wyk, H. J. A.*, Nature **138**, 845 (1936).
9) *Meyer, K. H.* und *H. Merk*, Hochpolymere Chemie 280 (Leipzig 1940).

From the Chemistry Department, Lucknow University, Lucknow (India)

Emulsification and Wetting of Solids

By L. N. Mukerjee and S. N. Srivastava

With 2 tables

(Received August 1, 1958)

Introduction

According to *Pickering* (1) while high viscosity and low surface tension undoubtedly assist emulsification, the most important factor is the finely divided solid particles, insoluble in the external phase, which coat the oil globules and thereby prevent their coalescence. *Donnan* (2) could not reconcile with *Pickering*'s "Solid particle theory" because the latter had apparently not connected adsorption with the lowering of surface tension and entirely overlooked the electrical effects. *Pickering*'s emulsions, stabilised generally by insoluble powders, however, are not an exception to *Donnan*'s surface tension theory, because for the solid particles to go to the interface between two immiscible liquids, the overall free energy of the system must decrease. *Pickering* also formulated that in order to form O/W emulsions the solid agent must be more readily wetted by water than by oil, while converse is true for opposite type of emulsions. In other words the type of the emulsion promoted will be such that the liquid which wets the solid preferentially forms the external phase (3).

Much information about the wetting of solids by liquids is available from the schools of *Schmidt* (4), *Bartell* (5) and *Harkins* (6). While *Bartell*'s method for determining the extent of wetting of a solid by a liquid is based on the measurement of the pressure with which one liquid displaces another liquid from a powdered material compressed within a cylinder, *Harkins* has particularly studied sedimentation and flocculation of powders in liquids.

Although no method is available for the direct measurement of interfacial tensions against solids, studies of adsorption, heats of immersion, contact angles, sedimentation and flocculation of powders suspended in liquids, and other allied behaviours yield much information about the surface energy of solids. Here, therefore, heats of wetting and sedimentation of various solids dispersed in two liquid media viz., water and kerosene have been determined and related to the wetting of the solid emulsifiers which in its turn is connected to their emulsifying efficiency. In this way it is intended to test quantitatively the theory that the stability of an emulsion depends on relative interfacial tension and as an approximate corollary on the dispersibility or wettability of the emulsifier in the two phases because whatever different causes may be operative in the stabilisation of different emulsions, the one fundamental underlying principle applicable to all cases is the wetting of the solid agent by the two liquids.

Experimental

(*a*) *Sedimentation Method*

The technique for this work is basically very simple and has been used by various workers (7). The freshly precipitated solids are first dried at suitable temperatures and then passed through a sieve of 0.050–0.075 mm. mesh size. 0.5 gm. of each substance is taken and thoroughly shaken with 50 c.c. of water in a stoppered cylinder 25 cm long and 2.5 cm in diameter and fitted at its lower end with a narrow pinch cocked jacket. The suspension is then allowed to stand and after five minutes the amount of sediment withdrawn and dried to a constant weight. The same operation is repeated with kerosene. The various solids are experimented in this way and their percentage sediment calculated.

(*b*) *Heat of Wetting*

The calorimeter used for the measurement of the heat of wetting was made of a *Dewar*'s flask stoppered with a well fitting cork through which passed the thermometer, the stirrer, and a tube containing the solid. The thermometer was a *Beckmann* one and the heater consisted of a manganin coil about 4 cm. long wound around the closed end of a glass tube and soldered to thick copper leads. The resistance of the heater was about 4 Ohm and was determined at the end of each experiment.

The calorimeter was fitted up and when the equilibrium conditions were established, the substance was allowed to fall from a thin walled bulb containing it by breaking the bulb. The rise of temperature was then noted and the heat capacity of the system was determined by measuring the rise of temperature due to the passage of known amount of current through the heating coil for a definite time. The current was measured by a milliammeter. The formulae used are:

$$q = \frac{RI^2S}{4.183} = \frac{EIS}{4.183}$$

where q is the heat dissipated in calories, S the time in seconds, I the current in amperes, R the resistance in ohms of the heating element, E the voltage drop across the heating coil; and

$$q = dt\,(W + w)$$

where W is the water equivalent of the calorimeter, w the weight of water within the calorimeter and dt the corrected temperature rise.

Results and Discussion

In the following table No. 1 are given the results of sedimentation, initial interfacial areas and the stabilities (8) of the various agents experimented.

Table 1

Percentage Sediment, Specific Areas and Stabilities of Solid Emulsifying Agents

Temperature 25°C

S. No.	Solid agents	p. c. sediment in water	p. c. sediment in kerosene	Initial specific area of the emulsion promoted in sq. cm./gm. oil ($\times 10^3$)	Stability of the emulsion promoted ($\times 10^3$)
1.	Aluminium hydroxide	35.9	77.4	5.392	67.3
2.	Ferric hydroxide	47.2	74.6	3.563	52.24
3.	Stannous hydroxide	52.3	82.2	5.316	43.3
4.	Basic nickel sulphate	46.6	82.2	5.99	62.2
5.	Basic cobalt sulphate	38.8	79.8	5.446	62.25
6.	Basic aluminium sulphate	42.1	88.7	7.667	79.6
7.	Basic ferrous sulphate	39.0	86.2	6.720	63.95
8.	Basic cadmium sulphate	42.0	86.4	3.321	47.50
9.	Chromium hydroxide	36.4	80.2	3.933	56.25
10.	Bentonite	32.6	87.6	25.05	34.3
11.	Copper phosphate	52.2	83.4	6.790	25.35
12.	Copper arsenate	62.6	86.1	9.612	16.65
13.	Nickel phosphate	62.8	92.2	3.153	30.00
14.	Aluminium arsenite	48.8	78.6	5.215	66.26
15.	Copper hydroxide	55.2	81.4	2.932	19.66
16.	Beryllium hydroxide	59.1	84.3	3.367	27.42
17.	Basic beryllium carbonate	48.2	86.1	3.832	21.74
18.	Basic copper sulphate	56.5	85.4	3.975	22.54
19.	Barium sulphate	66.5	89.0	Quasi emulsion	
20.	Titanium oxide	66.8	80.2	Quasi emulsion	
21.	Zinc oxide	61.3	84.4	Quasi emulsion	

It is well known that if the interfacial tension between the water and the solid film is less than that between the film and the oil, the material of the film will tend to be drawn into the water, so that the substance which is preferentially wetted, or in other words, is more readily dispersed, by water will favour O/W emulsions whereas an emulsifier capable of being wetted or dispersed by oil will stabilize W/O systems. Now since the various solids quoted in table No. 1 have all promoted O/W emulsions, they must be more readily wetted by water than by kerosene which is the dispersed phase. This is implicit from the values of the percentage sediment of the solid agents in the two phases namely water and oil. In general the percentage sediment of all solids in water is less than the corresponding value of the same solid in kerosene. Further because unstable or flocculated suspensions tend to give rapid settling and large amount of sediment or sedimentation volumes, while with stable (deflocculated) suspensions the converse holds (9); accordingly low values of percentage sediment of various solids in water correspond to their greater wettability whereas correspondingly higher sediment values of the same solids in kerosene mean that affinity of the solids for oil is less and so is their wettability.

There also seems to exist some relationship between sedimentation of the various solid emulsifiers and the initial specific interfaces of the respective emulsions. Thus bentonite which has got the smallest percentage sediment (32.6%) in water has got greatest initial specific area (25.05 sq. cm./gm. oil) showing thereby that greater the dispersibility or wettability of the agent finer is the emulsion promoted. Similar is the case with basic sulphates of cobalt, aluminium, and iron where the sedimentation values range between 38.8 and 42.1% and specific areas are 5.446×10^3, 7.667×10^3 and 6.720×10^3 sq.cm./gm. oil respectively.

The correlation of the extent of sedimentation and initial specific area, however, is only qualitative because although extent of flocculation or settling may be a simple function of the wettability of the powder by the liquid, there are several other factors such as electrical relations at the solid/liquid interface and adhesive and cohesive forces which cannot be ignored.

The stabilities of the various emulsifiers are also related to the degree of sedimentation and hence to their wettability. It is ap-

parent that in general low sediment values i. e. high wettabilities of the solid agents correspond to good emulsions of higher stabilities. As an instance solids namely aluminium hydroxide, ferric hydroxide, aluminium arsenite, basic nickel sulphate, basic cobalt sulphate and basic aluminium sulphate with low sedimentation values (i. e. high wetting power) have all promoted stable emulsions with stabilities 67.3, 52.24, 66.26, 62.20, 62.25 and 79.6. There is also an exception to the above fact. For example bentonite which has got the lowest amount of sediment and highest specific interface, has emulsion of average, stability of 34.3. The reason for such deviations lies in the structural changes that are brought about during the process of ageing.

Thus the theory that the stability of an emulsion depends upon the relative interfacial tensions and as an approximate corollary, on the wettabilities of the solid emulsifying agent in the two phases, is applicable in many cases. Mention may be made here of several other probable factors which decide the emulsifying ability and the formation of emulsions on one hand and their subsequent stability on the other; for example the ratio of the two liquid media and particulary the electrical charge carried by the dispersed phase are the matters playing the decisive roles. It is the latter factor, the electric charge which prevents the dispersed particles from coalescence into larger aggregates. The globules of the internal phase are electrically charged in such a fashion that a kind of spherical condenser is assumed to be constituted out of the charged double layer and similary charged globules repel one another on approach, offering thereby resistance to coalescence. Of course the presence of electrolytes and their action, mobility of Brownian movement and volume concentrations are factors influencing stability in their turn. Nevertheless the wetting of the emulsifier is an important factor which provides although partial but satisfactory guide to the solution of the problem of their emulsifying capacity as well as the stability of the emulsions promoted.

Similar conclusions have been arrived at from the measurements of heats of wetting of some solids used as emulsifiers. In the following table No. 2 are therefore tabulated heats of immersion, sedimentation values of solids and initial specific areas and stabilities of emulsions promoted by them.

To interpret these results it is necessary to consider the theory of heat of wetting. The

Table 2

Heats of Immersion, Specific Areas and Stabilities of Solid Emulsifiers

Temperature 25° C

S. No.	Solid agents	Sediment value in water	Heats of wetting in calories/gm.	Initial specific area of the emulsion promoted in sq. cm./gm. oil ($\times 10^3$)	Stability of the emulsion promoted ($\times 10^3$)
1.	Aluminium hydroxide	35.9	15.0	5.392	67.3
2.	Ferric hydroxide	47.2	15.0	3.563	52.24
3.	Stannous hydroxide	52.3	12.0	5.316	43.3
4.	Cobalt hydroxide	46.5	12.0	5.370	40.79
5.	Basic nickel sulphate	46.6	12.0	5.99	62.2
6.	Chromium hydroxide	36.4	12.0	3.933	56.25
7.	Basic aluminium sulphate	42.1	12.5	7.667	79.6
8.	Bentonite	32.6	18.0	25.05	34.3
9.	Barium sulphate	66.5	0.8	Quasi Emulsion	
10.	Titanium Oxide	66.8	1.2	Quasi Emulsion	
11.	Zinc Oxide	61.3	1.1	Quasi Emulsion	
12.	Beryllium Hydroxide	59.1	6.0	3.367	27.42
13.	Copper hydroxide	55.2	6.2	2.932	19.66

modern theory (10) that explains it in terms of surface energy changes is as follows:

When a lump of solid is dropped into a liquid, or when a liquid is poured into a tube containing the solid, the liquid penetrates the solid with the resulting disappearance of the solid surface and the formation of a new liquid/solid interface. If the solid possesses initially a surface tension σ_{SO} and surface area ε, and after immersion the interfacial tension and area become σ_{SL} and ε' respectively, then according to *Williams* (11), the heat of immersion of one gram of the solid will be:

$$-H = \varepsilon\left(\sigma_{SO} - T\frac{d\sigma_{SO}}{dT}\right) - \varepsilon'\left(\sigma_{SL} - T\frac{d\sigma_{SL}}{dT}\right)$$

with solid adsorbents where the swelling is of small order of magnitude, the surface area is not appreciably altered by the wetting process and therefore ε may be assumed to be equal to ε'. The above equation, therefore, reduces to

$$-\frac{H}{\varepsilon} = \left(\sigma_{SO} - T\frac{d\sigma_{SO}}{dT}\right) - \left(\sigma_{SL} - T\frac{d\sigma_{SL}}{dT}\right)$$

$$= (\sigma_{SO} - \sigma_{SL}) - T\left(\frac{d\sigma_{SO}}{dT} - \frac{d\sigma_{SL}}{dT}\right).$$

If the variation of surface tension with temperature is also neglected, the above equation becomes

$$-H = \varepsilon\,(\sigma_{SO} - \sigma_{SL}) = \varepsilon\, A\,(S - L)\,,$$

where A $(S—L)$ is the adhesion tension of liquid A against the solid and is equal to $(\sigma_{SO} - \sigma_{SL})$ by definition. From the above equation it is clear that on wetting the adsorbent with any liquid an amount of heat is set free which is equivalent to the decrease in surface tension. The greater, therefore, the heat of wetting, the greater is the lowering of surface tension produced by the solid agent.

The above theory is supported by the data of the preceding table No. 2. It is implicit that the solids which have got comparatively higher heats of immersion, have promoted stable emulsions with high initial specific areas as well as high stabilities. Since it is a well known fact that low surface or interfacial tension is decidedly favourable to emulsification and a preliminary lowering of surface tension ensures small particle size and a stable emulsion, therefore, higher values of heats of wetting (i. e. greater lowering of surface tension) must correspond to finer and more stable emulsions with high specific areas and high stability factors. Solids would not accumulate at the interface, particulary on the water side, unless this arrangement results in a decrease of the overall free energy of the system and consequent lowering of the interfacial tension and a quick film formation which gives an early protection to the globules against coalescence thereby conferring stability on the system.

Thus the solids like aluminium hydroxide, basic nickel and aluminium sulphates and bentonite have all evolved an appreciable amount of heat ranging between 12–15 cals./gm. when immersed in water and have also promoted good emulsions with initial interfaces of 5.392×10^3, 5.99×10^3, 7.667×10^3 and 25.05×10^3 sq. cm./gm. oil. The stability factors of these emulsions are also high except in the case of bentonite stabilised emulsion where the value is 34.3 which again may be assigned to the structural changes of bentonite during the process of ageing. On the contrary substances like beryllium hydroxide, copper hydroxide, titanium oxide, zinc oxide and barium sulphate have got low heats of wetting and therefore they have either promoted inferior emulsions or quasi ones.

Again since heat of wetting is directly proportional to the adhesion tension of the solid, against the liquid, from the values of the heats of immersion of various solids the relative stability of suspensions of the solids in these two liquids can be predicted. Stability will be most noticeable in that liquid possessing the highest adhesion tension or heat of wetting for the solid. Where the values are low, tendency is towards flocculation. When the suspension is present in a system of two immiscible liquids the solid will tend to immersion in that liquid which gives the highest adhesion tension for the solid. As these solids do not generate measurable quantity of heat when immersed in kerosene whereas comparatively considerable amount of heat is produced when they are poured in water, the affinity of these solids for water which is the continuous phase must be greater than for kerosene. This explains why only O/W emulsions are formed when these solids are used as emulsifiers under the given conditions.

The above data also reveal a relationship between sedimentation and heat of wetting, high heats of immersion corresponding to low sedimentation values representing greater wettability. Thus sedimentation, wetting power and heats of wetting of solids are all interconnected and throw much light on the emulsifying efficiency of solids which may be regarded as varying directly with the wetting power, allowance being of course made for factors like electric charge, energy of adhesion and cohesion etc.

Lastly it may be confessed that only a general relationship has been revealed and no precise formulation has been possible partly because in drying of the precipitates, the surface properties necessary for emulsification will have changed to a certain extent and partly because of the fact that ageing also changes the surface films. Moreover hydroxides or metal salts when freshly precipitated might be expected to show adsorption of inorganic matter or preferential adsorption of specific ions. Such an adsorbed layer on the surface of the solid emulsifying agent would be expected to bear some influence on the process of emulsification. Investigations on these aspects of the problem are in progress in author's laboratory and a definite quantitative formulation is expected.

Summary

In this investigation heats of wetting and sedimentation of various solid emulsifiers in two liquid media, namely water and kerosene have been determined and related with their emulsifying efficiency. It is thus intended to test the theory that the stability of an emulsion depends on relative interfacial tension and as an approximate corollary on the dispersibilities or wettabilities of the emulsifier in the two phases because whatever different causes may be operative in the stabilization of different emulsions, the one fundamental underlying principle applicable to all cases is the wetting of the solid agent by the two liquids.

It has been found that in general the percentage sediment of all solids in water is less than the corresponding value of the same solid in kerosene. Further because unstable or flocculated suspensions tend to give rapid settling and large amount of sediment and sedimentation volumes while with stable (deflocculated) suspensions the converse holds, accordingly low values of percentage sediment of various solids in water correspond to their greater dispersibility or wettability whereas correspondingly higher sediment values of the same solids in kerosene mean that affinity of the solids for the oil is less and so is their wettability. There also seems to exist some relationship between sedimentation of various solid emulsifiers and the initial specific interfaces and the stabilities of the respective emulsions. It is apparent that in general low sediment values i. e. high wettabilities correspond to good emulsions of high specific areas and stabilities. There are also exceptions to the above fact. For example bentonite which has got the lowest amount of sediment and highest specific interface, has promoted emulsion of only average stability. The reasons for such deviations lie in the structural changes that are brought about during the process of ageing.

Similar conclusions have been arrived at by measuring the heats of wetting of some solids used as emulsifiers. It has been found that solids which have got comparatively higher heats of immersion, have promoted stable emulsions with high initial specific areas as well as high stabilities. Since it is a well known fact that low surface or interfacial tension decidedly assists emulsification and a preliminary lowering of surface tension ensures small particle size and a stable emulsion, therefore, higher values of heats of wetting (i. e. greater lowering of surface tension) must correspond to finer and more stable emulsions with higher specific areas and high stability factors. Again as these solids do not generate measurable quantity of heat when immersed in kerosene while comparatively considerable amount of heat is produced when they are poured in water, the affinity of these solids for water which is the continuous phase must be greater than that for kerosene. This explains why only O/W emulsions are formed when these solids are used as emulsifiers under the given conditions.

The investigated data also reveal a relationship between sedimentation and heat of wetting, high heats of immersion corresponding to low sedimentation values representing greater wettability. Thus sedimentation, wetting power and heats of wetting of solids are all interconnected and throw much light on the emulsifying efficiency of solids which may be regarded as varying directly with the wetting power, allowance being, of course, made for factors like electric charge, energy of cohesion and adhesion etc.

References

1) *Pickering*, Kolloid-Z. **7**, 11 (1910).
2) *Donnan*, Kolloid-Z. **7**, 214 (1910).
3) *Van der Minne*, "Over Emulsies" Amsterdam, 28, (1928).
4) *Schmidt*, Kolloid-Z. **61**, 80 (1932); **63**, 327 (1933).
5) *Bartell*, in: "Colloid Chemistry" by *Alexander* **3**, 41 (London 1931).
6) *Harkins*, J. Phys. Chem. **36**, 86 (1932).
7) *Harkins* and *Gans*, J. Phys. Chem. **36**, 96–97 (1932); *Chatterjee*, Kolloid-Beihefte **38**, H. 10–12 (1933).
8) *Mukerjee* and *Srivastava*, Kolloid-Z. **147**, 146 (1956); **149**, 35 (1956); **150**, 144 (1957).
9) *Alexander* and *Johnson*, "Colloid Science" **2**, 613 (London 1949).
10) *Razouk*, J. Phys. Chem. **45**, 180 (1941).
11) *Williams*, Proc. Roy. Soc., Edin. **38**, 23 (1917).

From the Chemistry Dept. Lucknow University, Lucknow (India)

Mixed Emulsifying Agents. Part III

By L. N. Mukerjee and J. P. Barthwal

With 4 tables

(Received August 1, 1958)

Introduction

This paper deals with the inorganic insecticides as mixed emulsifying agents. These insecticides are widely used in agriculture.

At present several methods of pest control are recognised; all of these are useful in combatting these ever-present enemies of mankind. The earliest method of pest control was the removal of insects by hands. This method was effective where small population was involved; the practice of hand-picking Colorado potato beetles in the family garden was rather common until a few years ago. Changing of environmental conditions leads to reduce or eliminate pest population. Sanitary measures also control it. Now biological and chemical methods are more widely used. In the biological method many pests particularly insects are themselves attacked and destroyed by other organisms. In the chemical method by a proper choice and combination, it is possible to control, more or less, nearly all pests. Chemicals may be used as sprays, dusts, aerosols and gases according to the specific purpose for which each is put. In using any pest control chemical, the important thing is, of course, to apply the substance in such a way that it ultimately comes in contact with the pest to be destroyed. To accomplish this purpose, the active substances are usually diluted with some inert material to facilitate mechanical distribution.

In this paper the authors tried the solid suspensions in water of the most effective and widely used insecticides. Emulsions were prepared of these suspensions by shaking them with a definite volume of kerosene oil. The arsenicals are the most widely used inorganic insecticides. Arsenic compounds are highly toxic to all forms of animal life, and all members of the arsenic family of insecticides act as stomach poisons. They are,

therefore, particulary adapted to the control of chewing insects and the greatest use of arsenical insecticides is in sprays or dusts applied to agricultural crops, particularly, fruits, vegetables, and cotton. The following substances were used as emulsifying agents:

1. Basic copper arsenate: – Used as such of B. D. H. standard, – is blue greenish fine powder. *Witman, Waters* and *Almy* (1) first described the preparation of a compound having the formula Cu (CuOH) AsO_4 for insecticidal purposes.

2. Copper Arsenite: – Used as such of B. D. H. standard, – is olive-green fine powder. The combination of copper metarsenite and copper acetate has been mentioned as Paris green. *Carter* and *Smith* (2) have called attention to the fact that certain samples of Paris green analyzed by them apparently consisted almost entirely of copper metarsenite, Cu $(AsO_2)_2$ H_2O. The insecticidal properties of this compound have been investigated by *Apple* and *Richardson* (3), who found it to be a toxic substance.

3. Lead Arsenate: – Used as such of B. D. H. standard, – is whitish powder. The chemistry of various combination between lead and arsenic has been exhaustively investigated by *McDonnell* and *Smith* (4, 5, 6). Various combinations of lead arsenate and two or more other ingredients have been suggested from time to time.

4. Aluminium Arsenate: – Two aluminium arsenates have been described in the literature, aluminium hydrogen orthoarsenate Al_2 $(HAsO_4)_3$ and aluminium orthoarsenate, $AlAsO_4$. Aluminium arsenate has been reported by *Candioli* (7) to be equal to lead arsenate for controlling the codling moth. It was prepared from aluminium chloride (anhydrous). A. R. and disodium arsenate. A white fine powder was obtained.

5. Calcium Arsenate: – There are apparently a number of calcium arsenates possible chemically. *Goodwin* and *Martin* (8) indicate that there may be a continuous series of basic calcium arsenates, with no definite break corresponding to a particular compound. In this laboratory it was prepared by the methods followed by *Robinson* (9) and *Lovett* (10), from calcium chloride A. R. and sodium hydrogen arsenate. A white fine powder was obtained.

Experimental

0.5 gm. of pure copper arsenate was taken and 80 c.c. of suspension was made in distilled water. 20 c.c. of kerosene oil was added in small quantities at a time. The whole mass was shaken intermittently by hand for two hours and homogenised in a domestic cream making machine. In the same way 0.25 gm. of pure

Table 1

Specific area, stabilities and separation of oil from emulsions at various intervals of time

Emulsion No.	Agent	Specific area in sq. cm. per gm. oil (all values × 10^3) (Quantities in bracket being the percentage of oil separated on a particular day)						Stabilities (all values × 10^3)	
		Immediately	After 1 week	After 2 weeks	After 3 weeks	After 4 weeks (1 month)	After 8 weeks (2 months)	On 1st month (4 weeks)	On 2nd month (8 weeks)
1.	0.5% Copper Arsenate	11.18	10.35	9.01 *(1.25)*	7.71 *(2.50)*	6.99 *(3.75)*	3.54*(25.00)*	14.83	12.85
2.	0.5% Copper Arsenate + 0.01% Gum Acacia	17.54	16.15	14.96	14.00 *(1.25)*	13.17 *(2.80)*	9.27*(10.00)*	20.18	18.16
3.	0.5% Copper Arsenate + 0.01% Gelatin	12.01	10.91	10.08	9.48	8.88	6.28 *(5.00)*	20.81	18.55
4.	0.5% Copper Arsenate + 0.01% Sodium Oleate	9.78	8.85 *(2.50)*	6.80 *(5.00)*	5.68 *(7.50)*	4.77*(16.25)*	Broken	10.83	Broken
5.	0.25% Copper Arsenate	7.85	6.82 *(2.50)*	6.03 *(7.50)*	5.05*(12.50)*	4.40*(18.75)*	1.63*(45.00)*	12.57	10.80
6.	0.25% Copper Arsenate + 0.01% Gum Acacia	9.75	9.22	8.24	7.56 *(1.75)*	7.00 *(4.25)*	4.39*(17.50)*	16.55	14.39
7.	0.25% Copper Arsenate + 0.01% Gelatin	8.07	7.17	6.64	6.12	5.60	3.31 *(7.00)*	16.92	14.56
8.	0.25% Copper Arsenate + 0.01% Sodium Oleate	6.50	5.84 *(2.50)*	4.78 *(5.00)*	4.02 *(7.50)*	3.19*(17.50)*	Broken	7.74	Broken
9.	0.5% Copper Arsenite	8.79	7.69	6.81	5.95 *(2.50)*	5.30 *(5.00)*	2.51*(27.50)*	14.07	12.55
10.	0.5% Copper Arsenite + 0.01% Gum Acacia	16.51	15.07	14.33	13.25	12.40	8.86*(12.50)*	20.40	18.34

Table 2

Specific area, stabilities and separation of oil from emulsions at various intervals of time

Emulsion No.	Agent	Specific area in sq. cm. per gm. oil (all values × 10^3) (Quantities in bracket being the percentage of oil separated on a particular day)						Stabilities (all values × 10^3)	
		Immediately	After 1 week	After 2 weeks	After 3 weeks	After 4 weeks (1 month)	After 8 weeks (2 months)	On 1st month (4 weeks)	On 2nd month (8 weeks)
11.	0.5% Copper Arsenite + 0.01% Gelatin	9.05	8.21	7.34	6.56	5.99 *(3.75)*	3.83*(15.00)*	15.68	13.93
12.	0.5% Copper Arsenite + 0.01% Sodium Oleate	7.58	6.67 *(2.50)*	6.09 *(7.50)*	4.96*(12.50)*	4.11*(20 00)*	Broken	9.03	Broken
13.	0.25% Copper Arsenite	6.52	5.99 *(2.50)*	5.35 *(5.00)*	4.67*(10.00)*	4.07*(15.50)*	1.39*(48.75)*	11.30	9.30
14.	0.25% Copper Arsenite + 0.01% Gum Acacia	13.54	12.59	11.44 *(3.75)*	10.45 *(7.50)*	9.64*(11.25)*	5.72*(17.50)*	16.14	14.02
15.	0.25% Copper Arsenite + 0.01% Gelatin	6.95	6.58	5.84	5.26 *(2.50)*	4.77 *(5.00)*	2.53*(15.00)*	14.25	12.54
16.	0.25% Copper Arsenite + 0.01% Sodium Oleate	6.25	5.75 *(5.00)*	4.98*(10.00)*	4.34*(15.00)*	3.51*(25.00)*	Broken	8.00	Broken
17.	0.5% Lead Arsenate	12.63	11.71	10.51	8.92	8.01 *(3.75)*	3.99*(20.00)*	14.03	12.20
18.	0.5% Lead Arsenate + 0.01% Gum Acacia	17.37	16.88	15.44	14.25	13.33 *(3.50)*	9.25*(10.00)*	19.29	17.37
19.	0.5% Lead Arsenate + 0.01% Gelatin	12.76	11.60	10.08	9.34	8.65 *(1.25)*	5.76 *(5.00)*	19.65	17.57
20.	0.5% Lead Arsenate + 0.01% Sodium Oleate	10.82	9.61 *(2.50)*	8.62 *(7.50)*	6.96*(12.50)*	6.03*(21.25)*	Broken	12.02	Broken

copper arsenate was taken and emulsion was formed as above. Similarly 0.5 gm. and 0.25 gm. each of copper arsenite, lead arsenate, aluminium arsenate and calcium arsenate were taken and emulsions were prepared in the same way as mentioned above.

Traces of Gum acacia, gelatin and sodium oleate were added to the above suspensions and the whole mass was emulsified, keeping a total constant volume of 100 c.c.

The degradation of emulsions produced were examined by the size frequency analysis immediately and at different intervals of time thereafter, as done previously by *King* and *Mukerjee* (11). The results obtained have been tabulated in the tables 1, 2, 3 and 4. For the sake of brevity only the areas of interface per gm of oil and respective stabilities have been given.

Results and Discussions

In preparing the emulsions of these insecticides the following points were kept in consideration:

(1) Minimum amount of insecticide was used as an emulsifier for economic reasons.

(2) The percentage of water and oil was kept at a ratio, suited for the formation of good and stable emulsions.

(3) The emulsions were not viscous and could be easily sprayed for practical purposes.

So first of all experiments were performed in order to have the most stable emulsions, keeping the above points in consideration. Emulsions containing 1.0, 0.75, 0.25 and 0.10 gm. of the substances were taken as emulsifiers with different volume ratio of water and kerosene oil, and kept for one month, for observations. A qualitative test of the stability of the emulsions was done by noting the separation of oil in the course of one month. It was found that when 0.5 and 0.25 gms. of the emulsifier was added and the volume of water to oil was 80:20, best stable emulsions were produced. Similar

Table 3

Specific area, stabilities and separation of oil from emulsions at various intervals of time

Emulsion No.	Agent	Specific area in sq. cm. per gm. oil (all values × 10^3) (Quantities in bracket being the percentage of oil separated on a particular day)						Stabilities (all values × 10^3)	
		Immediately	After 1 week	After 2 weeks	After 3 weeks	After 4 weeks (1 month)	After 8 weeks (2 months)	On 1st month (4 weeks)	On 2nd month (8 weeks)
21.	0.25% Lead Arsenate	8.02	7.11 *(2.50)*	6.39 *(7.50)*	5.62*(12.50)*	4.92*(18.75)*	1.67*(45.00)*	11.45	9.73
22.	0.25% Lead Arsenate + 0.01% Gum Acacia	12.75	11.94	10.30	9.23 *(2.50)*	8.37 *(8.50)*	4.28*(21.25)*	14.16	12.10
23.	0.25% Lead Arsenate + 0.01% Gelatin	8.42	7.40	6.72	5.64 *(1.70)*	5.01 *(2.50)*	2.26*(36.25)*	14.58	12.49
24.	0.25% Lead Arsenate + 0.01% Sodium Oleate	7.36	6.43 *(5.00)*	5.56*(12.50)*	4.57*(20.00)*	3.74*(30.00)*	Broken	8.77	Broken
25.	0.5% Calcium Arsenate	7.83	6.95	6.23	5.31	4.85	2.79*(18.79)*	16.80	14.73
26.	0.5% Calcium Arsenate + 0.01% Gum Acacia	9.69	9.06	8.15	7.21	6.68	4.15 *(2.00)*	18.22	16.13
27.	0.5% Calcium Arsenate + 0.01% Gelatin	11.07	9.87	8.56	7.89	7.27	4.55	18.42	16.41
28.	0.5% Calcium Arsenate + 0.01% Sodium Oleate	7.20	6.40	5.70	4.88	4.12 *(2.50)*	Broken	11.53	Broken
29.	0.25% Calcium Arsenate	Quasi emulsion		—	—	—	—	—	—
30.	0.25% Calcium Arsenate + 0.01% Gum Acacia	9.00	8.20	7.27	6.33	5.68	2.71*(12.50)*	13.86	11.96

observations have been reported by *Mukerjee* and *Srivastava* (12), where they found that low content oil emulsions are more stable than those where concentration of the oil is higher and they are also more convenient to be handled.

From the table No. 1, we see that when 0.5 gm. of copper arsenate is used, the emulsion formed has an initial area of interface 11.18 × 10^3 sq. cm./gm. oil. On addition of 0.01 gm. of gum acacia or gelatin, the initial area of interface is increased to 17.54 and 12.01 × 10^3 sq. cm./gm. oil, respectively. In the case of emulsion No. 2, the smaller globules of 1 to 4 μ appear in higher percentage, showing that the emulsion formed is fine, and there was also separation of oil in the course of two months. Whereas, in emulsion No. 3 small μ globules do not appear appreciably, but the emulsion formed is quite stable and there is no separation of oil in the first month, but a little separation of oil in the second month is noticed. The stability factors are increased enormously from 14.83 in the case of emulsion No. 1 to 20.18 and 20.81 in emulsion No. 2 and 3. This shows that with the addition of these substances more stable emulsions are formed. Once again, it is also clear that the fineness of the globules is no criterion to the eventual stability of the emulsion formed. On the other hand, the addition of 0.01 gm. of sodium oleate, the emulsion either breaks or is deteriorated in course of time. With 0.25 gm. of copper arsenate the emulsion formed has an initial interfacial area 7.85 × 10^3 sq. cm./gm. oil and the emulsion is quite stable having the stability of 12.57 and 10.80 after one and two months. The effect of addition of gum acacia, gelatin or sodium oleate is very similar to that noticed previously with emulsion stabilised by 0.5 gm. of copper arsenate.

Copper arsenite and lead arsenate stabilised emulsions behaved exactly the same way as the copper arsenate stabilised emulsions studied above on the addition of traces of gum acacia, gelatin or sodium oleate.

In emulsion No. 25, where calcium arsenate has been used, the stability factor is slightly higher than the corresponding emulsions stabilised by copper and lead arsenates. There is also lesser separation of oil in the course of two months. This increase in stability has been attributed by *Mukerjee* and *Srivastava* (13) due to the formation of finely dispersed calcium carbonate. *Goodwin* and *Martin* (14) showed that calcium arsenate is hydrolysed to calcium hydroxide. The hydroxide so formed is slowly changed to carbonate by the atmospheric carbon dioxide and soluble arsenic is liberated. On the addition of gum acacia or gelatin, there was also a slight increase in stability. Small

globules of size 1 to 4 μ were not visible in emulsion Nos. 26 and 27. Once again sodium oleate had the same antagonistic effect, as was observed in previous emulsions. With 0.25 gm. of calcium arsenate no stable emulsion was, however, formed and addition of gum acacia or gelatin did not much improve or increase the stability of the emulsions. With the addition of sodium oleate the emulsion formed was very unstable, showing thereby that some chemical reaction takes place between sodium oleate and calcium arsenate.

With 0.5 gm. aluminium arsenate stabilised emulsion, the stability is 19.14. Though the emulsion was coarse as usual but very stable. The size of the globules was ranging from 5 to 10 μ. As discussed previously with calcium arsenate, the same is true with aluminium arsenate, which on hydrolysis gives aluminium hydroxide, a very good agent, as discussed previously by the authors (15). The addition of gum acacia, gelatin or sodium oleate to aluminium arsenate increases the stability to a far greater extent. In emulsion No. 34, the stability is increased to 22.10 in the first month which deteriorated to 20.00 in the second month. In emulsion No. 35, there was an increase from 19.14 to 21.41 in the first month and 19.43 in the second month. There was practically no separation of oil even in the second month. In emulsion No. 36, where sodium oleate was added, the stability is increased enormously from 19.14 to 31.30 in the first month and 30.16 in the second month. Here the behaviour on addition of sodium oleate is quite different from that as observed previously. The sodium oleate instead of having an antagonistic effect, re-inforces aluminium arsenate. The resulting emulsion is very fine with a large majority of globules of 1 to 4 μ re-appearing. With 0.25 gm. of aluminium arsenate, the effect of addition of gum acacia or gelatin was to increase slightly the stability, but there was a fairly good separation of oil in the course of two months. However, the addition of sodium oleate once again improved the emulsion stability increasing from 14.67 to 23.42 in the first month and 22.22 in the second month. Hence, we find that a mixture of aluminium arsenate and sodium oleate as mixed emulsifying agent gives the best emulsions hitherto studied in this paper.

From the above observations we find that traces of natural colloids like gum acacia or gelatin improve the emulsion stability of these insecticides; copper arsenate and arsenite, lead, calcium and aluminium arsenates. As previously studied by *King* and

Table 4

Specific area, stabilities and separation of oil from emulsions at various intervals of time

Emulsion No.	Agent	Specific area in sq. cm. per gm. oil (all values × 10^3) (Quantities in bracket being the percentage of oil separated on a particular day)						Stabilities (all values × 10^3)	
		Immediately	After 1 week	After 2 weeks	After 3 weeks	After 4 weeks (1 month)	After 8 weeks (2 months)	On 1st month (4 weeks)	On 2nd month (8 weeks)
31.	0.25% Calcium Arsenate + 0.01% Gelatin	8.82	7.99	7.16	6.08	5.47	2.87 *(5.00)*	15.25	13.58
32.	0.25% Calcium Arsenate + 0.01% Sodium Oleate	Quasi emulsion		—	—	—	—	—	—
33.	0.5% Aluminium Arsenate	8.52	7.29	6.63	5.91	5.45 *(1.00)*	3.70 *(8.75)*	19.14	17.08
34.	0.5% Aluminium Arsenate + 0.01% Gum Acacia	10.63	9.94	9.00	8.19	7.67	5.54 *(5.00)*	22.10	20.00
35.	0.5% Aluminium Arsenate + 0.01% Gelatin	8.65	7.83	7.05	6.47	6.09	4.26	21.41	19.43
36.	0.5% Aluminium Arsenate + 0.01% Sodium Oleate	21.91	21.03	19.86	18.72	18.03	15.02	31.30	30.16
37.	0.25% Aluminium Arsenite	6.69	5.89	5.39 *(1.25)*	4.79 *(3.75)*	4.30 *(5.00)*	2.19*(17.50)*	14.67	12.58
38.	0.25% Aluminium Arsenite + 0.01% Gum Acacia	6.98	6.05	5.25	4.76	4.30 *(1.80)*	2.35*(10.00)*	16.45	14.35
39.	0.25% Aluminium Arsenite + 0.01% Gelatin	6.93	6.05	5.48	4.92	4.48	2.48*(10.00)*	15.57	13.60
40.	0.25% Aluminium Arsenite + 0.01% Sodium Oleate	18.96	18.09	16.50	15.24	14.44	11.02	23.42	22.22

Mukerjee (16) these natural colloids are absorbed at the interface, and at the same time from a solvated membrane which envelops the oil globules thereby increasing the stability. The addition of soap has both antagonistic and re-inforcing effects, while in the case of copper, lead and calcium arsenates, it has got a clear antagonistic effect, it markedly improves the stability of aluminium arsenate stabilised emulsions.

Conclusion

It has been found that inorganic insecticides can be used very successfully as emulsifying agents in the industry. The best available and effective insecticides were chosen and their emulsions prepared, keeping in view that the least amount of insecticide was used with a proper ratio of water to oil in order to have a high stability, so that the emulsions formed may be mobile and could be easily sprayed. Addition of traces of gum acacia and gelatin makes the emulsions stabler to a great extent. Hence such emulsions can be used very successfully in agriculture. The addition of soap has got a distinct antagonistic effect except in the case of aluminium arsenate. Emulsions of calcium and aluminium arsenates have high stability which may be due to hydrolysis of these salts. The aluminium hydroxide and calcium carbonate thus formed have high emulsifying ability as reported earlier by *Mukerjee* and *Srivastava*. Similar hydrolysis probably occurs also in the case of lead arsenate, copper arsenate and arsenite but their hydroxides have already been reported producing emulsions of low stability factors. However, the addition of gum acacia or gelatin improves the stability factors appreciably.

Acknowledgement

The authors wish to express their gratefulness to Professor Dr. *A. C. Chatterjee*, D. Sc., Dr. Ing. (Berlin), Head of the Chemistry Department, Lucknow University, for providing all laboratory facilities.

Summary

In this paper the best available inorganic insecticides were chosen as emulsifying agents. While preparing the emulsions it was kept in mind to take minimum of the substance as an economical measure. The ratio of water to oil was so kept, as to have the most stable and mobile emulsion, in order that it could be easily used for practical purposes. It was found that the percentage of 0.5 and 0.25 of the emulsifying agent with a ratio of oil to water as 20:80, best stable emulsions are produced. The substances taken were copper arsenate and arsenite, lead, calcium and aluminium arsenates. With the addition of natural colloids, the stability is increased to a great extent. The natural colloids easily formed a highly solvated membrane which envelops the oil globules, thereby making the emulsions very stable. The addition of soaps deteriorates or breaks the emulsions in all cases, but with aluminium arsenate. The addition of soaps instead of having an antagonistic effect, re-inforces aluminium arsenates. The aluminium arsenate is hydrolysed producing aluminium hydroxide. It has already been seen by previous workers that aluminium hydroxide and sodium or potassium oleate act as very good emulsifying agents.

Zusammenfassung

Die erreichbaren anorganischen Insektizide werden als emulgierende Agentien untersucht. Es wurde bei der Emulsion angestrebt, als mögliches ökonomisches Maß mit einem Minimum an Substanzen auszukommen. Das Verhältnis von Wasser zu Öl wurde so gewählt, daß möglichst stabilste und flüssige Emulsionen erreicht wurden, so daß leichte Anwendbarkeit für praktische Zwecke besteht. Ein Gehalt an 0,5 und 0,25% und ein Verhältnis Öl zu Wasser wie 20 zu 80 ergab die stabilsten Emulsionen. Es wurden Kupferarsenat und -arsenit Blei-, Calzium- und Aluminiumarsenate verwendet.

Zufügung von natürlichen Kolloiden verstärkte die Stabilität außerordentlich. Die natürlichen Kolloide bilden hochsolvatisierte Membranen, die die Öltröpfchen einhüllen und so die Stabilitätserhöhung bedingen. Die Zufügung von Seifen zerstört oder bricht die Emulsionen, außer im Falle von Aluminiumarsenat. In diesem Falle wird der Effekt statt dessen verstärkt. Al-Arsenat wird hydrolysiert, es entsteht Al-Hydroxyd. Schon von anderer Seite wurde gezeigt, daß Al-Hydroxyd mit Na- oder K-Oleat sehr gut emulgierend wirkt.

References

1) *Witman, E. D., H. A. Waters* and *E. F. Almy*, J. Econ. Entomol. **32**, 142 (1939).
2) *Carter, R. H.* and *C. M. Smith*, J. Econ. Entomol. **34**, 476 (1941).
3) *Apple, J. W.* and *C. H. Richardson*, J. Econ. Entomol. **37**, 666 (1944).
4) *McDonnell, C. C.* and *C. M. Smith*, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 2027 (1916).
5) *McDonnell, C. C.* and *C. M. Smith*, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 2366 (1916).
6) *McDonnell, C. C.* and *C. M. Smith*, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 937 (1917).
7) *Candioli, P.*,. Rev. Appl. Entomol. **28A**, 504 (1940).
8) *Goodwin, W.* and *H. Martin*, J. Agr. Sci. **16**, 596 (1926).
9) *Robinson, R. H.*, Ore. Agr. Expt. Sta. Bull. **131** (1918).
10) *Lovett, A. L.*, J. Econ. Entomol. **11**, 57 (1918).
11) *King, A.* and *L. N. Mukerjee*, J. Soc. Chem. Ind. **58**, 243 (1939).
12) *Mukerjee, L. N.* and *S. N. Srivastava*, Kolloid-Z. **150**, 148 (1957).
13) *Mukerjee, L. N.* and *S. N. Srivastava*, Kolloid-Z. **150**, 144 (1957).
14) *Goodwin, W.* and *H. Martin*, J. Agri. Sci. **16**, 596 (1926).
15) *Mukerjee, L. N.* and *J. P. Barthwal*, Z. Phys. Chem. **207**, 17 (1957).
16) *King, A.* and *L. N. Mukerjee*, J. Soc. Chem. Ind. **57**, 185 (1940).

From the Chemistry Dept., Lucknow University, Lucknow (India)

Mixed Emulsifying Agents. Part IV

By L. N. Mukerjee and J. P. Barthwal

With 4 tables

(Received September 1, 1958)

Introduction

In this paper the authors deal with the most important fungicides which are in use nowadays. These fungicides are compounds of sulphur and copper. Statistics show that tremendous quantities of these two elements are used for this purpose in Europe and America. The following fungicides have been tried in this laboratory, and the stabilities of the emulsions produced were measured quantitatively.

Bordeaux Mixture: As early as 1885 this has been used as a fungicide to control a serious pest which threatened the entire grape industry of France. Numerous workers have investigated the chemical reaction which takes place between copper sulphate and calcium hydroxide in solution. The recent work of *Martin* (1) has clearly shown that a basic sulphate having the formula $(Cu(OH)_2)_3 . CuSO_4$ is formed when 0.75 equivalent of calcium hydroxide is added to one equivalent of copper sulphate and that definite alkalinity with the complete decomposition of basic sulphate took place when the ratio of copper oxide to alkali reached 1 : 1. In this laboratory, Bordeaux mixture was prepared by taking 0.75 equivalent calcium hydroxide to 1 copper sulphate of B.D.H. standard.

Table 1

Specific area, stabilities and separation of oil from emulsions at various intervals of time

Emulsion No.	Agent	Specific area in sq. cm. per gm. oil (all values × 10^3) (Quantities in bracket being the percentage of oil separated on a particular day)						Stabilities (all values × 10^3)	
		Immediately	After 1 week	After 2 weeks	After 3 weeks	After 4 weeks (1 month)	After 8 weeks (2 months)	On 1st month (4 weeks)	On 2nd month (8 weeks)
41.	0.5% Bordeaux Mixture	11.32	10.39	8.94	8.03	7.30 *(1.25)*	4.43 *(3.75)*	16.48	14.49
42.	0.5% Bordeaux Mixture + 0.01% Gum Acacia	13.20	12.06	11.07	9.83	9.11	5.70	18.85	16.51
43.	0.5% Bordeaux Mixture + 0.01% Gelatin	13.45	12.28	11.44	10.34	9.55	6.47	18.18	16.91
44.	0.5% Bordeaux Mixture + 0.01% Sod. Oleate		Unstable and Broken		—	—	—	—	—
45.	0.25% Bordeaux Mixture	8.17	7.14	6.46	5.44	4.81 *(6.25)*	2.13*(17.5)*	13.60	11.45
46.	0.25% Bordeaux Mixture + 0.01% Gum Acacia	8.61	7.80	6.62	5.81	5.27 *(2.0)*	2.78*(11.25)*	15.53	13.52
47.	0.25% Bordeaux Mixture + 0.01% Gelatin	8.85	7.73	7.04	6.24	5.63 *(1.25)*	3.28 *(5.00)*	15.33	13.12
48.	0.25% Bordeaux Mixture + 0.01% Sod. Oleate		Broken	—	—	—	—	—	—
49.	0.5% Burgundy Mixture	13.40	12.47	11.20	9.99	9.18 *(1.00)*	5.63 *(3.00)*	17.78	15.69
50.	0.5% Burgundy Mixture + 0.01% Gum Acacia	16.58	14.80	13.72	12.20	11.42	7.75	21.23	19.10

Burgundy Mixture: The discovery of Bordeaux mixture stimulated a search for similar preparations in the hope of finding a copper-containing mixture of superior qualities. This work resulted in the introduction of Burgundy mixture, in which the alkali of the Bordeaux mixture, calcium hydroxide was replaced by sodium carbonate. This was first prepared by *Masson* (2) by allowing one part of copper sulphate pentahydrate to react with one or two parts of crystalline sodium carbonate in solution. The work of *Mond* and *Heberlin* (3) and *Pickering* (4) has shown that, as in the case of Bordeaux mixture, the composition of the precipitate depends upon the amounts and proportions of the reacting compounds. Burgundy mixture was prepared in the laboratory as suggested by *Mond* and *Heberlin* by taking copper sulphate and sodium carbonate of B. D. H. standard. The reaction appears to be

$$5\,CuSO_4 \cdot 5\,H_2O + 8\,Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O \rightarrow (Cu(OH)_2)_3 \cdot (CuCO_3)_2 + 6\,NaHCO_3 + 5\,Na_2SO_4 + 99\,H_2O\,.$$

Copper Phosphate: *Young* and *Beckenbach* (5) and *Roberts et al.* (6) have suggested the use of copper phosphate as a fungicide. Pure copper phosphate of B. D. H. standard was taken, as an agent to promote oil/water emulsions.

Cuprous Oxide: *Marsh, Martin* and *Munson* (7) in testing the efficacy of copper compounds against potato blight *(Phytophthora infestans)* found that cupric oxide, while inferior in tenacity to Bordeaux mixture, was relatively effective against this particular pathogen. *Horsfall, Marsh* and *Martin* (8), however, in a later paper found that the fungicidal value of either cupric or cuprous oxide was dependent upon the method of manufacture and particle size and that the cuprous oxide was more efficient than the cupric forms. Cuprous oxide was first used as a seed treatment against the damping-off organism *Phythuim ultimum* [*Tow* (9)]. For this purpose it has been found to be an efficient fungicide. Cuprous oxide was prepared by adding glucose solution to *Fehling*'s solution (*A* and *B*) and boiling, when a bright-red precipitate of cuprous oxide was obtained.

Basic Copper Carbonate: This compound occurs naturally as the mineral Malachite. Copper carbonate is manufactured commercially from copper sulphate and sodium carbonate. Copper carbonate is usually applied to the seed at the rate of approximately two ounces per bushel of seed. Copper carbonate has the advantage, of not affecting germination, permitting the storage of the treated grain for considerable periods after treatment, as well as, much greater ease of treat-

Table 2

Specific area, stabilities and separation of oil from emulsions at various intervals of time

Emulsion No.	Agent	Specific area in sq. cm. per gm. oil (all values × 10^3) (Quantities in bracket being the percentage of oil separated on a particular day)						Stabilities (all values × 10^3)	
		Immediately	After 1 week	After 2 weeks	After 3 weeks	After 4 weeks (1 month)	After 8 weeks (2 months)	On 1st month (4 weeks)	On 2nd month (8 weeks)
51.	0.5% Burgundy Mixture + 0.01% Gelatin	14.00	12.98	11.86]	10.81	10.10	7.04	20.00	18.24
52.	0.5% Burgundy Mixture + 0.01% Sod. Oleate		Unstable and Broken.		—	—	—	—	—
53.	0.25% Burgundy Mixture	9.29	7.94	7.17	6.20	5.53 *(5.5)*	2.32*(12.50)*	14.03	11.88
54.	0.25% Burgundy Mixture + 0.01% Gum Acacia	11.63	11.16	10.04	8.97	8.34 *(1.6)*	5.24*(10.0)*	17.25	15.16
55.	0.25% Burgundy Mixture + 0.01% Gelatin	9.69	8.53	7.85	7.06	6.50 *(1.25)*	4.00 *(3.50)*	17.13	15.21
56.	0.25% Burgundy Mixture + 0.01% Sod. Oleate			Broken.	—	—	—	—	—
57.	0.5% Copper Phosphate	11.45	9.66	8.47	6.84	6.11	2.88*(12.5)*	16.35	14.14
58.	0.5% Copper Phosphate + 0.01% Gum Acacia	16.52	14.90	13.78	12.66	11.77	7.86	19.01	17.11
59.	0.5% Copper Phosphate + 0.01% Gelatin	12.31	11.50	10.33	9.34	8.68	5.76	19.32	17.91
60.	0.5% Copper Phosphate + 0.01% Sod. Oleate		Unstable and Broken.		—	—	—	—	—

Table 3

Specific area, stabilities and separation of oil from emulsions at various intervals of time

Emulsion No.	Agent	Specific area in sq. cm. per gm. oil (all values × 10^3) (Quantities in bracket being the percentage of oil separated on a particular day) Immediately	After 1 week	After 2 weeks	After 3 weeks	After 4 weeks (1 month)	After 8 weeks (2 months)	Stabilities (all values × 10^3) On 1st month (4 weeks)	On 2nd month (8 weeks)
61.	0.25% Copper Phosphate	8.95	7.78	6.83	5.84	5.10 *(2.50)*	2.05*(25.00)*	13.27	11.45
62.	0.25% Copper Phosphate + 0.01% Gum Acacia	10.80	9.82	8.60	7.88	7.17	4.09	16.02	14.33
63.	0.25% Copper Phosphate + 0.01% Gelatin	9.41	8.44	7.78	6.60	6.07	3.48	16.30	14.50
64.	0.25% Copper Phosphate + 0.01% Sod. Oleate		Broken	—	—	—	—	—	—
65.	0.5% Basic Copper Carbonate	Quasi Emulsion	—	—	—	—	—	—	—
66.	0.5% Basic Copper Carbonate + 0.01% Gum Acacia	13.45	12.21	11.34	10.30 *(2.50)*	9.49 *(6.25)*	5.53*(15.00)*	16.03	13.45
67.	0.5% Basic Copper Carbonate + 0.01% Gelatin	11.00	10.30	9.29	8.38	7.67	4.37	16.31	13.60
68.	0.5% Basic Copper Carbonate + 0.01% Sod. Oleate	Quasi Emulsion	—	—	—	—	—	—	—
69.	0.25% Basic Copper Carbonate	Quasi Emulsion	—	—	—	—	—	—	—
70.	0.25% Basic Copper Carbonate + 0.01% Gum Acacia	11.20	10.20	9.05	7.94 *(3.25)*	7.04 *(7.50)*	2.94*(25.00)*	12.44	9.40

ment. It was prepared as stated above when a green powdry substance was obtained.

The above fungicides were freshly precipitated and used for the preparation of oil-water emulsions. The effect of addition of traces of natural colloids and soaps on the emulsifying efficiency of the various fungicides has been studied by the usual size frequency technique developed by *King* and *Mukerjee* (10).

Results and Discussions

As usual the emulsions were prepared of kerosene oil-in-water in the ratio of 20:80 with 0.5 or 0.25 gm. of the freshly precipitated suspensions of the above fungicides.

To another series of emulsions 0.01 gm. of gum acacia, gelatin and sodium oleate were previously added to the suspensions. In all cases the emulsions thus obtained were found to be mobile and easy to handle with for practical purposes. Size frequency analysis was done immediately and at different intervals of time. The respective stabilities were then calculated. In the tables 1, 2, 3 and 4, are given the areas of interface per gm. oil of the various emulsions, when freshly prepared, and at different intervals of time, thereafter. Stabilities as calculated after 1 and 2 months of the various emulsions are also given in the above tables.

In emulsion No. 41 as given in tables 1 and 2, the initial area of interface of 11.32×10^3 sq. cm./gm. oil fell to 4.43×10^3 sq. cm./gm. oil after two months. There was about 3.75 percents of oil separation. Respective stabilities for the first and second months were 16.48 and 14.49. With the addition of gum acacia or gelatin as given in emulsion Nos. 42 and 43, there is a considerable increase in the areas of interface at various times. The stability is also increased and there was practically no separation of oil even after two months. Once again as discussed previously, the addition of sodium oleate had an antagonistic effect and the emulsion produced, broke more or less completely within one week or immediately. Similar results were obtained when 0.25 gm. of Bordeaux mixture was used as seen in emulsion Nos. 45 to 48. The emulsions produced have lesser stabilities and there was a fair amount of oil separation.

As in the case of Bordeaux mixture, it was found that for the preparation of stable

Table 4

Specific area, stabilities and separation of oil from emulsions at various intervals of time

Emulsion No.	Agent	Specific area in sq. cm. per gm. oil (all values × 10^3) (Quantities in bracket being the percentage of oil separated on a particular day)						Stabilities (all values × 10^3)	
		Immediately	After 1 week	After 2 weeks	After 3 weeks	After 4 weeks (1 month)	After 8 weeks (2 months)	On 1st month (4 weeks)	On 2nd month (8 weeks)
71.	0.25% Basic Copper Carbonate + 0.01% Gelatin	10.32	9.39	8.18	7.29	6.44 *(1.25)*	3.31 *(3.75)*	12.51	9.79
72.	0.25% Basic Copper Carbonate + 0.01% Sod. Oleate	Quasi Emulsion	—	—	—	—	—	—	—
73.	0.5% Cuprous Oxide		Broken	—	—	—	—	—	—
74.	0.5% Cuprous Oxide + 0.01% Gum Acacia	12.40	11.53	9.51	8.33	7.52	3.36	15.85	12.40
75.	0.5% Cuprous Oxide + 0.01% Gelatin	11.13	9.83	9.05	8.11	7.48	3.97	16.50	13.26
76.	0.5% Cuprous Oxide + 0.01% Sod. Oleate	Quasi Emulsion	—	—	—	—	—	—	—
77.	0.25% Cuprous Oxide		Broken	—	—	—	—	—	—
78.	0.25% Cuprous Oxide + 0.01% Gum Acacia	10.57	8.67	7.45	6.02	5.24 *(1.50)*	1.92 *(25.00)*	13.53	10.90
79.	0.25% Cuprous Oxide + 0.01% Gelatin	10.58	9.52	8.38	7.20	6.48	2.92	13.78	10.95
80.	0.25% Cuprous Oxide + 0.01% Sod. Oleate	Quasi Emulsion	—	—	—	—	—	—	—

emulsions freshly precipitated substances are more efficient and the same is true for Burgundy mixture. Drying of the precipitate effects its adhesiveness and destroys the emulsifying efficiency. Emulsions stabilised by Burgundy mixture as prepared and discussed above, gave better emulsions which slightly increase the interfacial area with less separation of oil.

In emulsion No. 49 the respective stabilities were further increased to 17.78 after one month and 15.69 after two months. The addition of gum acacia and gelatin as seen in emulsion Nos. 50 and 51 produced more stable emulsions than the corresponding emulsion Nos. 42 and 43. In emulsion No. 50 there were small μ globules of 1 to 4 μ present appreciably, while in No. 51 there were no small μ globules appreciably, but the emulsion was quite stable. The effect of sodium oleate was once again found to be unfavourable for the production of stable emulsions. The same is true of emulsions stabilised by 0.25 percent of Burgundy mixture as seen in emulsion Nos. 53 to 56.

Copper phosphate was found to be gelatinious in nature and adhered well to the plant surfaces.

The stability of the emulsions produced by taking 0.5 percent. copper phosphate were of the same order of stability as those obtained with Bordeaux and Burgundy mixture. The addition of gum acacia and gelatin is more pronounced and the stabilities were definitely much higher. With gum acacia a large number of small μ globules of 1 to 4 μ appear in high percentage, while in the case of emulsion No. 59, though the small μ globules of 1 to 4 μ do not appear, but the emulsion is quite stable having the stability factor 19.32. However, there is no separation of oil in any case and it is also clear as discussed previously that fineness of emulsions is no criterion of stability factor. The addition of sodium oleate once again gave emulsions which were unstable.

The greenish amorphous powder of basic copper carbonate proved a very inefficient emulsifying agent. The emulsions were coarse and broke more or less immediately. The addition of gum acacia and gelatin improved the emulsion and made it stabler. The stability ranged from 16.03 and 16.31 to 13.45 and 13.60 respectively in the course of two months. Similar observations were reported when cuprous oxide was used,

In all cases, the addition of sodium oleate did not improve the emulsion stability or rather deteriorated. The emulsions thus produced broke immediately or in the course of a few days.

Conclusion

The present work indicates that stable emulsions of oil-in-water can be prepared by the use of the above fungicides; Bordeaux and Burgundy mixtures, and copper phosphate as emulsifying agents. The optimum quantity of the emulsifying agent should be low, say approximately 0.5 percent. It is clearly seen that the best emulsions are produced when this optimum quantity of agent is taken and the ratio of oil-to-water is rightly 20:80. *Pickering* in his work with Bordeaux mixtures as an emulsifying agent came to very similar conclusions. The addition of the natural colloids increases the stability of the emulsions appreciably. The addition of soap had an antagonistic effect which may be traced to a possible chemical reaction between soap and the emulsifying agent. It is also seen that basic copper carbonate and cuprous oxide do not produce emulsions. The emulsifying efficiency of these substances is very little. It may be due to the coarseness of the precipitate obtained. However, one thing is very clear, that the addition of natural colloids has a marked influence on the stability of these emulsions, which are otherwise unstable. This may be due to the greater absorption of the natural colloids at the dimeric interface, thereby, facilitating the formation of a highly hydrated solvated membrane around the oil globules. In all cases of Bordeaux and Burgundy mixtures, it was found that the freshly precipitated and wet substances are more efficacious than the corresponding dry substances.

Acknowledgement

The authors wish to express their gratefulness to Professor Dr. *A. C. Chatterjee*, D. Sc., Dr. Ing. (Berlin), Head of the Chemistry Department, Lucknow University, for providing all laboratory facilities.

Summary

Emulsions of kerosene oil and water were prepared by taking different quantities of emulsifying agents. For a good and stable emulsion, the optimum quantity was found to be 0.5 per cent. The oil content should be also low, roughly about 20 per cent. of the total volume of the emulsion. The effect of addition of natural colloids and soaps on the stabilities of the emulsions produced by the fungicides, was also studied. In all cases, gum acacia and gelatin, increase and enhance the stability. There was practically little or no separation of oil in the course of two months. Soaps, on the other hand had a deteriorating effect and the resulting emulsion was very unstable. The obvious reason is a chemical one by the interaction of soaps on the fungicides producing metallic oleates which produce phase reversion. Basic copper carbonate and cuprous oxide although used in the solid powder form as fungicides, did not give stable emulsions. The reason may be due to the coarseness of the precipitates obtained. Even with these inefficient emulsifying agents, the addition of natural colloids improved the stability to some extent.

Zusammenfassung

Emulsionen von Kerosen und Wasser wurden mit verschiedenen Mengen an Emulgatoren präpariert. Für gute stabile Emulsionen beträgt die optimale Menge etwa 0.5%. Der Ölgehalt sollte ebenfalls niedrig sein, etwa 20% des Gesamtvolumens. Die Wirkung der Zufügung von natürlichen Kolloiden und Seifen auf die Stabilität der Emulsionen aus Fungiziden wurde ebenfalls untersucht. Acacia-Gummi und Gelatine erhöhen stets die Stabilität. Es erfolgte innerhalb von zwei Monaten praktisch keine oder sehr geringe Ausscheidung von Öl. Seifen haben dagegen einen zerstörenden Effekt, sie lassen die Emulsionen sehr instabil werden. Wahrscheinlich ist die Ursache eine chemische Wechselwirkung der Seifen an den Fungiziden, die zu Metalloleaten führt und Phasenumkehr erzeugt. Basisches Kupfercarbonat und Kupferoxydul, obgleich wie die Fungizide in Pulverform angewendet, geben keine stabilen Emulsionen. Der Grund hierfür mag in der Grobkörnigkeit der erhaltenen Fällungen liegen. Sogar bei diesen unwirksamen Emulgatoren aber erhöht die Zugabe von Naturkolloiden die Stabilität bis zu einem gewissen Grade.

References

1) *Martin, H.*, Ann. Appl. Biol. **19**, 98–120 (1932).

2) *Masson, E.*, J. agr. prat. **51**, 814–816 (1887).

3) *Mond, R. L.* and *C. Heberlein*, J. Chem. Soc. **115**, 908–922 (1919).

4) *Pickering, S. U.*, J. Chem. Soc. **95**, 1409–1429 (1909).

5) *Young, H. C.* and *J. R. Beckenbach*, Phytopath **25**, 40 (1935).

6) *Roberts, J. W., L. Pierce, M. Smith, J. C. Dunegan, E. L. Green*, and *M. C. Goldsworthy*, Phytopath **25**, 32–33 (1935).

7) *Marsh, R. W., H. Martin* and *R. G. Munson*, Ann. Appl. Biol. **24**, 853–866 (1937).

8) *Horsfall, J. G., R. W. Marsh* and *H. Martin*, Ann. Appl. Biol. **24**, 867–882 (1937).

9) *Horsfall, J. G., N. Y. (Geneva)*, Agr. Expt. Sta. Bull. **615**, (1932).

10) *King, A.* and *L. N. Mukerjee*, J. Soc. Chem. Ind. **58**, 243 (1939).

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig

Selektive Adsorption von Dämpfen durch Kieselgele unterschiedlicher Porenstruktur

Von K. Gärtner und R. Grießbach

Mit 5 Abbildungen in 11 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 20. November 1958)

Einleitung

Während die Tatsache, daß kompakte kristalline Medien, wie z. B. Metalle, Gase, okkludieren können, längst bekannt und auf Grund ihrer technischen Wichtigkeit schon lange untersucht ist, hat sich die Aufmerksamkeit erst in den letzten Jahren systematisch der Sorption und Okklusion durch Mineralien zugewandt. Der Zusammenhang zwischen Sorptionskraft und der Gestalt und Größe der adsorbierten Moleküle zeigt sich nirgends deutlicher als bei den Zeolithen mit ihrem weiträumigen, stark aufgelockerten Gitter. Diese Stoffe sind von Kanälen und innerkristallinen Hohlräumen durchzogen. Der Durchmesser an den engsten Stellen der Kanäle ist wichtig und bestimmend dafür, ob Sorbatmoleküle in die Kristalle hineingelangen können.

Erste Untersuchungen über die Aufnahme organischer Flüssigkeitsdämpfe durch Zeolithe wurden von *Weigel* (1) und *Schmidt* (2) durchgeführt. *Nederbragt* und *de Jong* (3) studierten die Sorption von langkettigen ($C > 20$) Paraffinen und Isoparaffinen aus Pentanlösung an einem Mineral vom Attapulgit-Typus. Die Versuche ergaben eine bevorzugte Adsorption der geradkettigen Verbindungen, was die Autoren durch die Wirksamkeit der innerkristallinen Kanäle (Dimension $4 \times 6{,}5$ Å) erklärten.

In der Folgezeit haben besonders *Barrer* und Mitarb. (4) ihre Aufmerksamkeit dem Problem der selektiven Adsorption von Gasen und Dämpfen geschenkt. Als Sorbentien wurden auch hier zumeist Naturzeolithe verwendet, deren Porendurchmesser (4–6 Å) entweder eine vollkommene Trennung oder aber eine Anreicherung zur Folge hatten. Sämtliche Sorbentien waren höchstdisperser Natur, die Größe der für die selektive Adsorption maßgebenden innerkristallinen Kanäle bzw. Poren lag im Bereich der Moleküldimension. Bestimmte Moleküle bekannter Gestalt wurden von *Barrer* daher benutzt, die engsten Querschnitte dieser Kanäle zu messen. Der Querschnitt an den engsten Stellen muß größer sein als eine entsprechende kritische Abmessung des Moleküls, das in die Räume zwischen den Gitterplätzen eindringen kann. Diese kritische Abmessung wird der Querschnitt eines kugeligen Moleküls sein bzw. der größte Querschnitt eines Kettenmoleküls, senkrecht zu seiner Längsrichtung.

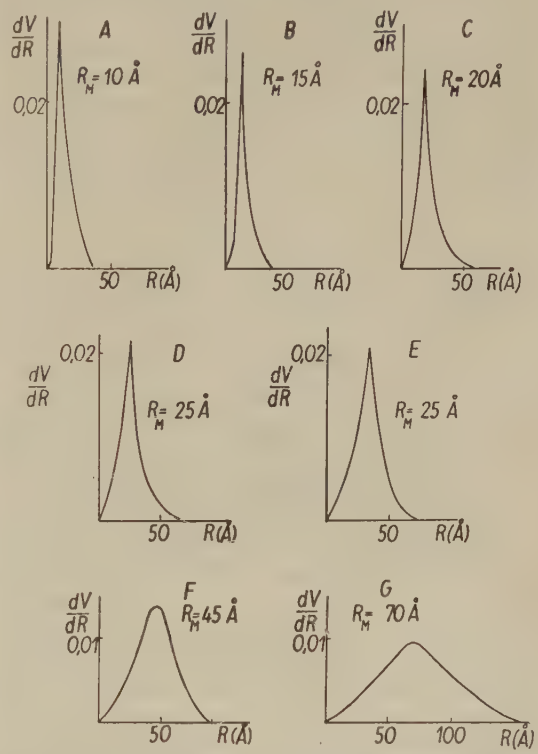


Abb. 1. Differentielle Porenverteilungskurven (aus Benzoldesorptionsisothermen) der verwendeten Kieselgelpräparate

Während man bei den Naturzeolithen infolge der dreidimensionalen Anordnung der Bausteine von Poren einheitlicher Größe und Struktur sprechen kann, streuen bei synthetischen Gelen Dimension und Form der Poren offenbar über einen weiten Bereich.

In einer früheren Arbeit (5) konnte gezeigt werden, daß sich die Porenstruktur von Kieselxerogelen weitgehend durch eine Abwandlung der Herstellungsbedingungen verändern läßt. Die nachstehende Arbeit be-

faßt sich mit Unterschieden, die Kieselgele verschiedener Porendimensionen hinsichtlich der Adsorptionseigenschaften gegenüber Gasen und Dämpfen zeigen. Aus der großen Zahl der vorhandenen Präparate wurde eine Reihe ausgewählt, deren mittlere Porenradien zwischen 10 und 70 Å lagen. Die zugehörigen Porenverteilungskurven sind in Abb. 1 dargestellt.

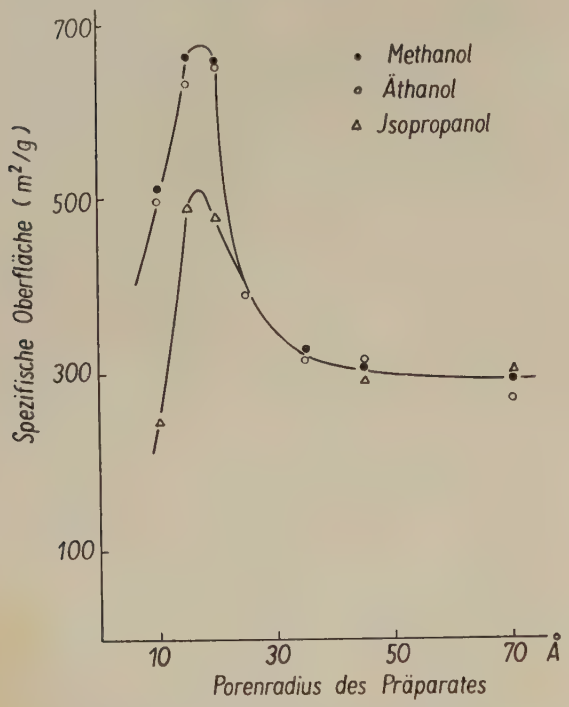


Abb. 2. Spezifische Oberflächen für Alkohole in Abhängigkeit vom Porenradius des Präparates

Die Adsorptionsisothermen wurden mittels der bereits früher beschriebenen Versuchsanordnung gemessen und nach der Gleichung von *Brunauer*, *Emmett* und *Teller* (6) zur Flächenberechnung ausgewertet. Für den Flächenbedarf eines adsorbierten Moleküls wurden dabei die Werte verwendet, die unter Angabe ihrer Herkunft in Tab. 1 zusammengestellt sind.

Von Interesse war der Zusammenhang zwischen Selektivität und Porenradius des Präparates, besonders inwieweit bei Porenradien > 20 Å derartige Erscheinungen noch auftreten. Es ließ sich voraussehen, daß die Größe der belegbaren Oberfläche (häufig auch

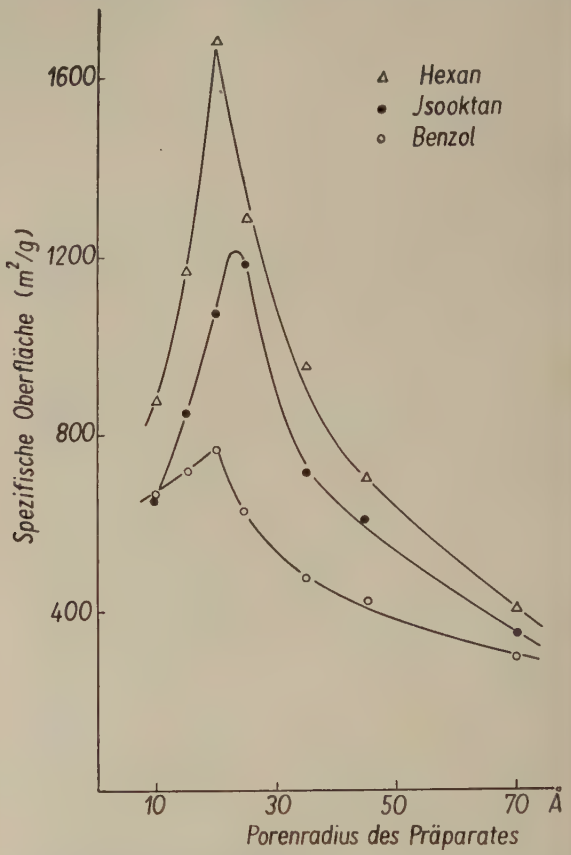


Abb. 3. Spezifische Oberflächen für verschiedene Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit vom Porenradius des Präparates

als spezifische Oberfläche bezeichnet) wesentlich bestimmt wird durch die mit abnehmendem Porenradius zunehmende Dispersität und die geringer werdende Zugänglichkeit.

Tabelle 1
Flächengröße in Å²

Methanol	20,5	Dichte im flüssigen Zustand
Äthanol	25,6	Dichte im flüssigen Zustand
Isopropano	30,5	Dichte im flüssigen Zustand
n-Hexan	58,9	*Loeser* und *Harkins* (7)
Isooktan	57,8	*Barrer* und *Mackenzie* (8)
Benzol	35,0	Dichte im flüssigen Zustand *Palmer* und *Clark* (9)
Cyclohexen	36,4	Dichte im flüssigen Zustand

Ergebnisse und Diskussionen

Abb. 2 stellt die spezifischen Oberflächen dieser Kieselgele in Abhängigkeit vom Porenradius dieser Präparate dar, gemessen durch Adsorption von Methanol, Äthanol, Isopropanol. Bei den großporigen Adsorbentien (Porenweite > 75 Å) stimmen die mit den verschiedenen Dämpfen erhaltenen Werte innerhalb enger Grenzen überein, die engporigen Präparate zeigen eine Selektivität für Methanol und Äthanol, während das Molekül des Isopropanols infolge seiner Molekülstruktur bedeutend schlechter adsorbiert wird. Das auftretende Maximum der Oberflächenwerte ergibt sich aus der bereits er-

wähnten Tatsache der beiden sich überlagernden Einflüsse.

Abb. 3 zeigt für Hexan, Isooktan, Benzol ebenfalls die auftretenden Maxima in der Oberflächenkurve, wobei mit zunehmender Sperrigkeit des Moleküls diese Kurven in Richtung auf die kleineren Porenradien zu merklich abflachen. Der Flächenbedarf eines adsorbierten Moleküls beträgt für Hexan 58,9 Å², für Isooktan 57,8 Å². Infolge dieser nahen Übereinstimmung können die in den Flächenwerten auftretenden Differenzen nur auf strukturelle Unterschiede der Sorbatmoleküle zurückgeführt werden, die bei der unterschiedlichen Zugänglichkeit der Poren für diese Moleküle zur Auswirkung kommen.

Abb. 4 zeigt die Adsorptionsisothermen von einigen Dämpfen an einem Kieselgelpräparat, dessen mittlerer Porenradius bei 10 Å liegt. Dabei ist bemerkenswert, daß die beim Sättigungsdruck aufgenommene Benzolmenge (in ccm) weitaus größer ist als die des Isooktans. Diese Erscheinung, die bereits *Barrer* und *Reay* (10) bei Sorptionsuntersuchungen an Montmorilloniten beobachteten, muß wahrscheinlich darauf zurückgeführt werden, daß die Benzolmoleküle bei der Mehrschichtenadsorption in Poren in einer dichteren Packung angeordnet sind.

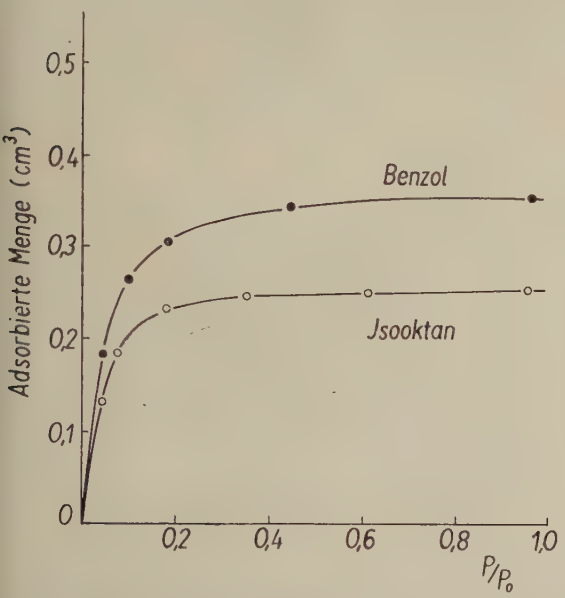


Abb. 4. Adsorptionsisothermen an einem engporigen Kieselgel

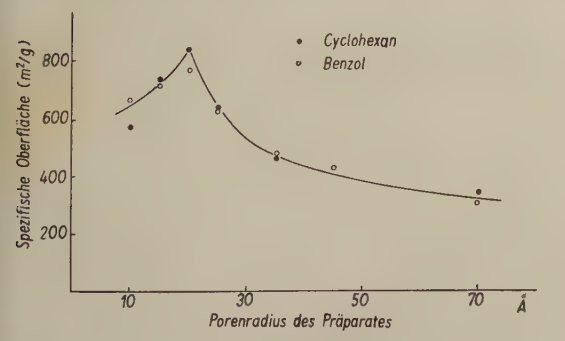


Abb. 5. Spezifische Oberflächen verschiedener Kieselgele gegenüber Benzol und Cyclohexen

Wie aus Abb. 5 hervorgeht, ist der Einfluß der Molekülgestalt auf eine eventuelle selektive Adsorption größer als der der Polarität des Moleküls. Die mit Cyclohexen bzw. Benzol ermittelten Oberflächenwerte für verschiedene Präparate stimmen gut überein.

Aus allen diesen Betrachtungen scheint hervorzugehen, daß Oberflächenwerte, die aus Adsorptionsisothermen großer Moleküle nach der BET-Gleichung berechnet werden, mit einem individuellen Faktor behaftet sind. Sie können darum nur unter Berücksichtigung vieler Momente (Molekülgestalt und -polarität, Anordnung in der Adsorptionsschicht, Porosität des Adsorbens) miteinander verglichen werden.

Zusammenfassung

An einer Reihe von Kieselpräparaten, deren mittlere Porenradien zwischen 10 und 70 Å lagen, wurden die Adsorptionsisothermen polarer und unpolarer Dämpfe bestimmt und nach *Brunauer, Emmett* und *Teller* zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche ausgewertet. Die durch Adsorption dieser Stoffe ermittelten Oberflächengrößen sind relative Werte, die sich durch ein Zusammenspiel von Porenweite des Adsorbens und Molekülgröße des Sorbats ergeben. Mit abnehmendem Porenradius nimmt zwar die Dispersität und absolute Oberfläche zu, aber gleichzeitig verringert sich infolge der Porenverengung die Zugänglichkeit für die untersuchten relativ großen Dampfmoleküle. Die relative Oberfläche durchläuft in Abhängigkeit von Porenradius des Präparates ein Maximum, das mit zunehmender Sperrigkeit des Moleküls (Paraffine < Isoparaffine < Aromaten) abflacht.

Schrifttum

1) *Weigel, O.* und *E. Steinhoff*, Z. Kristallogr. **16**, 125 (1925).
2) *Schmidt, O.*, Z. physik. Chem. **135**, 263 (1928).
3) *Nederbragt, G. W.* u. *J. J. de Jong*, Rec. trav. chim. **65**, 831 (1946).
4) *Nederbragt, G. W.*, Clay Min. Bull. **2**, 72 (1949).
4) *Barrer, R. M.* und *D. A. Ibbitson*, Trans. Faraday Soc. **40**, 195 (1944). – *Barrer, R. M.*, Brennstoffchemie **35**, 325 (1954). – *Barrer, R. M., N. Mackenzie* und *D. M. MacLeod*, J. phys. Chem. **58**, 568 (1954).
5) *Gärtner, K.* und *R. Grießbach*, Kolloid-Z. **160**, 21 (1958).
6) *Brunauer, S., P. H. Emmett* und *E. Teller*, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 309 (1938).
7) *Loeser, E. H.* und *W. D. Harkins*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3427 (1950).
8) *Barrer, R. M.* und *N. Mackenzie*, J. phys. Chem. **58**, 560 (1954).
9) *Palmer, W. G.* und *R. E. D. Clark*, Proc. Roy. Soc. **149** A, 360 (1935).
10) *Barrer, R. M.* und *I. S. S. Reay*, Trans. Faraday Soc. **53**, 1253 (1957).

Aus der Chemischen Abteilung des Silikose-Forschungsinstituts der Bergbau-Berufsgenossenschaft, Bochum

Polymerisation und Depolymerisation der Kieselsäure unter verschiedenen Bedingungen*)

Von H. Baumann

Mit 7 Abbildungen, 2 Schemata und 1 Tabelle

(Eingegangen am 4. November 1958)

Ausgehend von unseren Arbeiten über die chromatographische Verfolgung der Polymerisation der Kieselsäure (1, 2, 3) sind wir zu der Auffassung gekommen, daß der eigenartige Verlauf der Polymerisationsgeschwindigkeit mit dem p_H und vor allen Dingen das Stabilitätsmaximum beim p_H 3 am besten mit der Annahme zu erklären ist, daß es sich im Neutralen um eine echte Polymerisation, im stark Sauren dagegen um eine Kondensation handelt. Wir stellten uns deshalb die Frage, ob man nicht zu einer Stützung dieser Hypothese kommen könnte, wenn man genauere Einblicke in den Ablauf der Reaktion erhält und sie vielleicht in gezielter Weise durch bestimmte Zusätze verändern kann. Die bisherigen Arbeiten sind für Vergleichszwecke leider wenig geeignet, da sie meist nur begrenzte Bereiche behandeln und dazu noch mit verschiedenen Methoden gearbeitet wurde. Es ist selbstverständlich nicht gleichgültig, ob man z. B. die Polymerisation am Verschwinden der molybdataktiven Kieselsäure oder am Auftreten des Gels (Gelbildungsgeschwindigkeit) verfolgt. Im ersten Fall bestimmt man nur die ersten Teilschritte der Reaktion, während man bei der Gelbildung die letzten mißt, deren Geschwindigkeit aber bestimmt wird von der langsamsten aller vorgeschalteten.

Die „Löslichkeit" von Kieselgel beträgt 100–150 γ SiO_2/ccm ($= 1{,}67 - 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l) (4, 5, 6) an molybdataktiver Kieselsäure, gleichgültig, ob man den Endzustand durch Polymerisation der Mono- oder Depolymerisation hochpolymerer Kieselsäuren erreicht (5). In Lösungen, die weniger Kieselsäure enthalten, konnte bisher kein Anteil an nichtmolybdataktiver Kieselsäure nachgewiesen werden (7, 8). Dieser Endwert (im folgenden mit E bezeichnet) stellt sich erstaunlicherweise bei allen p_H-Werten unterhalb 9 ein (5, 6). Und da er (Gleichgewicht!) aus der Gleichheit von Poly- und Depolymerisationsgeschwindigkeit resultiert, müssen sich beide im gleichen Maße mit dem p_H-Wert ändern, mit anderen Worten, der Einfluß des p_H-Wertes kann nur – wenigstens unterhalb p_H 9 – ein katalytischer sein.

Im folgenden wird dieser katalytische Einfluß der Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen über einen großen p_H-Bereich (0,5–9) durch Verfolgung der Konzentration an molybdataktiver Kieselsäure gemessen. Darüber hinaus soll versucht werden, ob man durch Zusatz von Fremdionen (in erster Linie Halogenionen) einen ähnlichen Effekt erzielen kann.

1. Polymerisation

In Abb. 1 sind einige Polymerisationskurven bei verschiedenem p_H mit verschiedenen Anfangskonzentrationen (A) wiedergegeben. Auffällig ist die eigentümliche S-Form der Kurven, die sich zudem auch noch schneiden. Diese S-Form wird durch die logarithmische Zeiteinteilung verstärkt, ist aber auch bei linearer Auftragung deutlich erkennbar. Das ist mit einer Reaktion irgendeiner bestimmten Ordnung nicht zu vereinbaren, vielmehr ähneln sie echten Kettenreaktionen. Die anfangs zu beobachtende Verweilzeit, in welcher keine Änderung der Konzentration an molybdataktiver Kieselsäure gemessen wird, steigt sehr stark mit fallender Anfangskonzentration an. Die Kurven zeigen aber alle einen ungefähr parallelen Verlauf, woraus geschlossen werden kann, daß die Reaktionsform bei allen Versuchen wahrscheinlich dieselbe ist. Damit ist es erlaubt, einen bestimmten Punkt, etwa die Halbwertszeit, herauszugreifen und als Maß für die Geschwindigkeit zu benutzen. Das wird im folgenden getan und als Halbwertszeit τ die Zeit in Minuten angenommen, die nötig ist, um die Hälfte der Kieselsäure zwischen der Anfangs- (A) und Endkonzentration ($E = 150\,\gamma$ SiO_2/ccm) zum Verschwinden zu bringen: $c_\tau = (A + E)/2$. Die Geschwindigkeit ist dann $v = 1/\tau$.

*) Herrn Prof. Dr. *K. Thomas* zum 75. Geburtstag gewidmet.

In Abb. 2 sind die Ergebnisse der verschiedenen Versuchsreihen graphisch aufgezeichnet. Daraus geht hervor, daß die Geschwindigkeit nicht nur vom p_H, sondern auch sehr stark von der Anfangskonzentration abhängt. Will man nun die Geschwindigkeiten bei verschiedenen p_H-Werten vergleichen, so muß man diese Abhängigkeit kennen und berücksichtigen, besonders da die Verfolgung der Reaktion bei den enorm verschiedenen Geschwindigkeiten (4 Zehnerpotenzen!) bei einzelnen p_H-Werten nur in begrenzten Konzentrationsbereichen möglich ist.

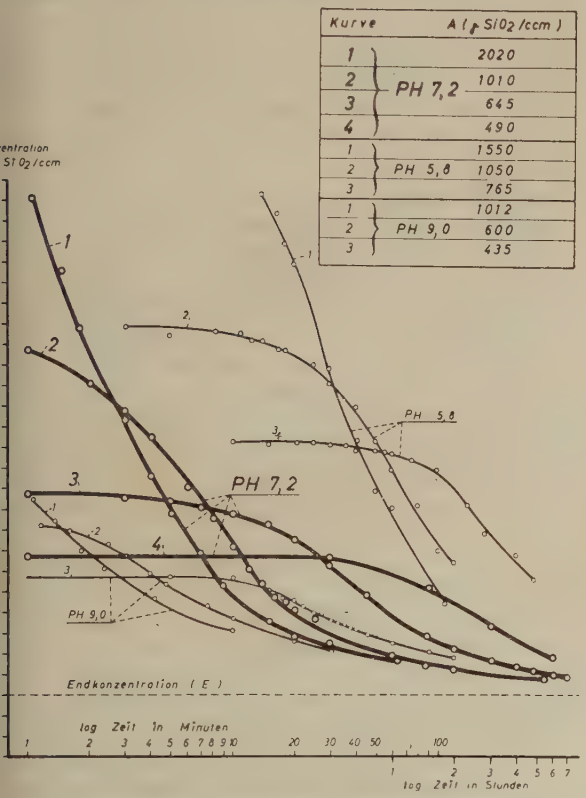


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Konzentration an molybdataktiver Kieselsäure bei der Polymerisation (30°C)

Die Suche nach der Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Anfangskonzentration kommt der Zugrundelegung einer bestimmten Reaktionsordnung gleich, obgleich hier (s. auch Abb. 1) bei der Kompliziertheit der ablaufenden Reaktionen kaum von einer einheitlichen Ordnung gesprochen werden kann. Hierüber findet man in der Literatur einige z. T. sich widersprechende Angaben. Z. B. mißt *Alexander* (9) im stark Sauren eine Reaktion III., bei höherem p_H eine solche II. Ordnung, wogegen *Goto* (10) eine Abhängigkeit der Halbwertszeit zwischen p_H 7 und 10 von der 2. Potenz von A annimmt (III. Ordnung). Zur Klärung dieser Verhältnisse sind in Abb. 3 die gleichen Werte wie in Abb. 2 unter Zugrundelegung einer Reaktion III. Ordnung aufgezeichnet. Bei dieser müßten die Kurven ($\tau \cdot [A - E]^2 = \text{konst.}$)

Kurve	1	2	3	4	5	6	7	8
PH	0,45	1,20	4,00	5,35	5,80	7,20	8,30	9,00

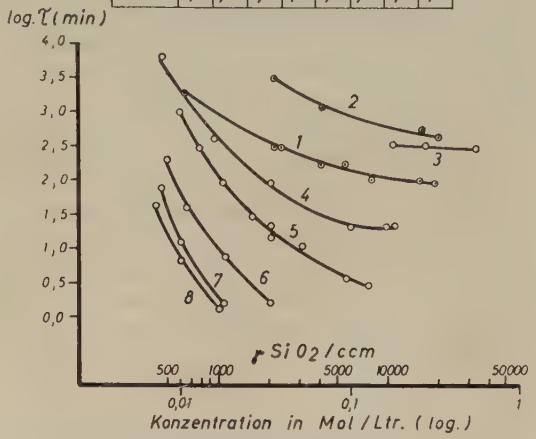


Abb. 2. Abhängigkeit der Halbwertszeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Anfangskonzentration A

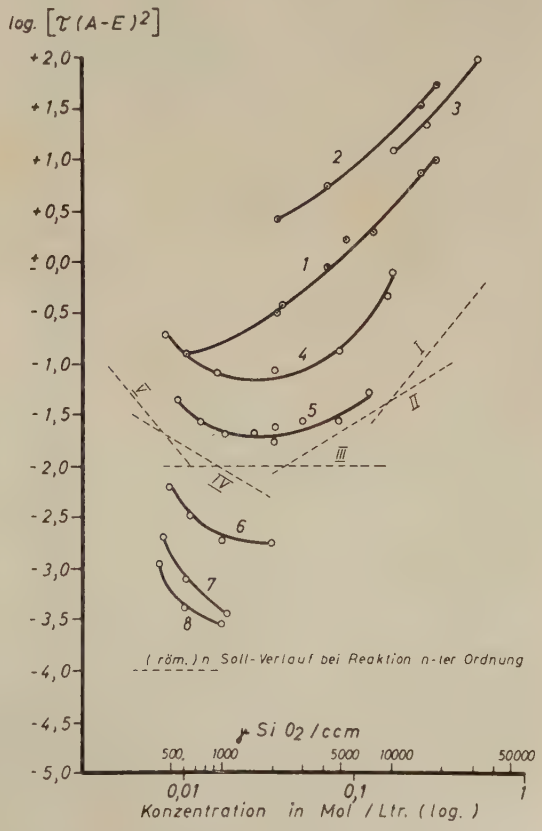


Abb. 3. Gleiche Werte wie Abb. 2, unter Zugrundelegung einer Reaktion III. Ordnung ($\tau \cdot [A-E]^2 = \text{konst.}$)

waagerecht verlaufen, während solche anderer Ordnung (s. gestrichelte Geraden) eine mehr oder weniger starke Neigung nach links oder rechts besitzen. Greift man die Werte von p_H 5,35 und 5,80 (Kurven 4 u. 5) heraus, so ergibt sich, daß sich die Ordnung mit der Anfangskonzentration unter sonst gleichen Bedingungen ändert, und zwar verlaufen die Kurven unterhalb 1000 γ SiO_2/ccm etwa wie eine Reaktion IV. – V., von 1000 bis 4000 γ SiO_2/ccm wie eine solche III. Ordnung und darüber nähern sie sich der I. Ordnung. Während der Wechsel in der Reaktionsordnung im schwach sauren, neutralen und schwach alkalischen Bereich, soweit man die Kurven verfolgen kann, etwa parallel verläuft, erfolgt er im stark Sauren langsamer und ist zu niedrigeren Anfangskonzentrationen verschoben. Daran liegt es, daß sich Kurve 1 (p_H 0,45) mit Kurve 4 (p_H 5,35) bei etwa 600 γ SiO_2/ccm schneidet (gleiche Halbwertszeit!), obgleich die Reaktion bei p_H 0,45 und etwa 10000 γ SiO_2/ccm rund 8mal langsamer verläuft.

Die „Reaktionsordnung" ist also nur in 2. Linie vom p_H, in 1. Linie aber von der Anfangskonzentration abhängig. Und da diese bei Versuchen in verschiedenen p_H-Bereichen meist auch verschieden angenommen wird, kann es ohne weiteres möglich sein, daß die Abhängigkeit von A verschieden ist, obgleich es sich um die grundsätzlich gleiche Reaktion handelt. Ein Unterschied in der „Reaktionsordnung" darf also nicht als Kriterium für eine anders ablaufende Reaktion gewertet werden.

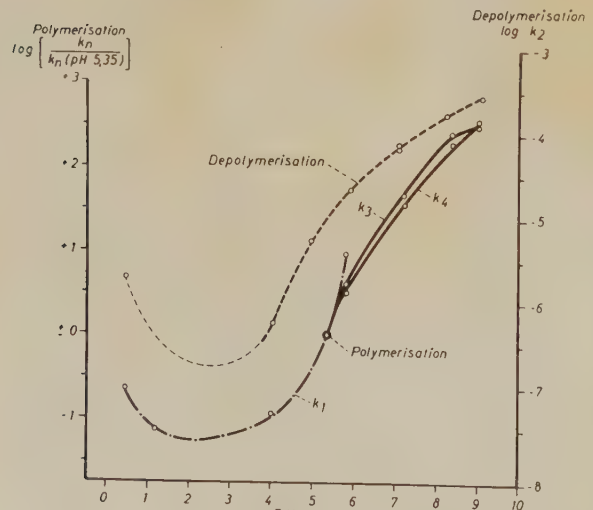


Abb. 4. Abhängigkeit der Poly- und Depolymerisationsgeschwindigkeit vom p_H. Bei der Polymerisation sind die k_n-Werte für p_H 5,35 als Einheit angenommen. Für p_H 5,35 gelten folgende Werte:

$k_1 = 3{,}61 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}
$k_3 = 1{,}96 \cdot 10^{1}$ min$^{-1} \cdot c^{-2}_{(Mol/l)}$
$k_4 = 2{,}33 \cdot 10^{3}$ min$^{-1} \cdot c^{-3}_{(Mol/l)}$

Ein Vergleich der Geschwindigkeiten ist nach dem eben Gesagten nur möglich in Bereichen gleicher „Reaktionsordnung". Deshalb sind in Abb. 4 für die Polymerisation 3 Kurven angegeben. Und zwar ist hier die Konstante k_n der Reaktion bei p_H 5,35 als Einheit angenommen worden und mit den Geschwindigkeiten bei anderen p_H-Werten gesondert für den Bereich der IV. Ordnung ($A \sim 600$ γ SiO_2/ccm; $k_4 = 1/\tau\,[A–E]^3$), der III. Ordnung ($A \sim 1500$ γ SiO_2/ccm; $k_3 = 1/\tau\,[A–E]^2$) und der I. Ordnung ($A \sim 10000$ bzw. 30000 γ SiO_2/ccm; $k_1 = 1/\tau$) verglichen worden. Die resultierenden Kurven zeigen das für den qualitativen Verlauf längst bekannte Bild. Der Logarithmus der Geschwindigkeit steigt in Übereinstimmung mit der Arbeit von *Goto* (10) im Bereich von p_H 6 bis 9 praktisch geradlinig an, d. h. die Geschwindigkeit ist direkt der Hydroxylionenkonzentration proportional. Im Gegensatz dazu steigt die Reaktionsgeschwindigkeit im stark Sauren mit fallendem p_H, d. h. proportional der Wasserstoffionenkonzentrationen an. Es handelt sich demnach einmal um eine durch Hydroxylionen, zum anderen durch Wasserstoffionen katalysierte Reaktion.

2. Depolymerisation

Verfolgt man die Depolymerisation ebenfalls durch Bestimmung der molybdataktiven Kieselsäure, so bestimmt man hier im Gegensatz zur Polymerisation nicht den Anfang, sondern das Ende der Reaktion. Hierdurch werden die Meßkurven zwar einfacher, die erhaltenen Werte sind aber nicht mit denen der Polymerisation quantitativ zu vergleichen.

In Abb. 5 sind einige Depolymerisationskurven aufgezeichnet. Die Depolymerisation wird gemessen, indem man nach *Friedberg* (11) eine Polykieselsäurelösung verdünnt und die Zunahme der Konzentration an molybdataktiver Kieselsäure mißt. Bei allen Versuchen wird immer von dem gleichen Polykieselsäurepräparat ausgegangen, das durch Polymerisation bei p_H 9,0 gebildet ist und wobei Konzentration und Polymerisationszeit so gewählt sind, daß in der Lösung keine visuelle Trübung auftritt. Es handelt sich also hierbei nicht um hochkolloidale Lösungen. Wir haben diesen Zustand deshalb ge-

wählt, weil wir, soweit das überhaupt möglich ist, die in Lösung ablaufende Depolymerisation „echt gelöster" Polysäuren messen wollten, während die Depolymerisation z. B. von Kieselgel mehr einem Auflösungsprozeß entspricht, der z. B. durch Ionenadsorption stark gestört werden kann. Als Berechnungsgrundlage wurde eine Reaktion II. Ordnung angenommen ($dc_x/dt = k_2 [E - c_x]^2$), die mit den gemessenen Werten zumindest im Mittelteil von 30–90 γ SiO_2/ccm gut übereinstimmt (s. Kurven in Abb. 5).

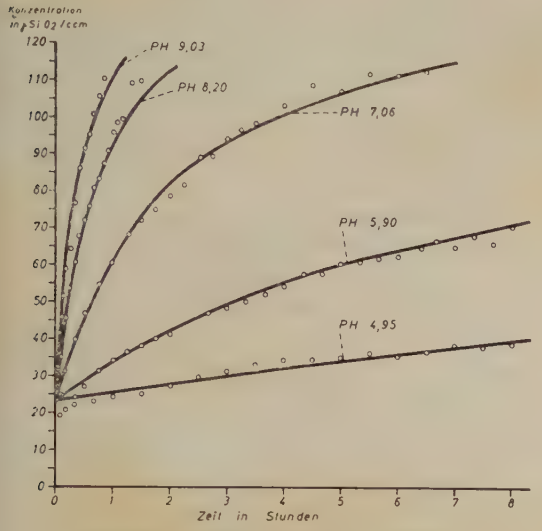


Abb. 5. Zeitlicher Anstieg der Konzentration an molybdataktiver Kieselsäure bei der Depolymerisation (30 °C). Die Kreise geben die gemessenen Werte wieder, dagegen sind die Kurven aus diesen Werten nach einer Reaktion II. Ordnung berechnet

In Abb. 4 zeigt die obere Kurve die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten k_2 in Abhängigkeit vom p_H für die Depolymerisation. Auch hier ist die gleiche Kurvenform wie bei der Polymerisation erkennbar. Damit ist die Konstanz der „Löslichkeit" von 100 bis 150 γ SiO_2/ccm über den ganzen p_H-Bereich unterhalb 9 zu erklären. Darüber herrscht wegen der dann einsetzenden Dissoziation der Kieselsäure selbstverständlich die Depolymerisation in steigendem Maße vor.

3. Einfluß von Fremdionen

Um den Einfluß von Fremdionen (Y) kennenzulernen, wurde die Poly- und Depolymerisation der Kieselsäure unter Zusatz einiger Neutralsalze verfolgt. In Abb. 6 sind die Ergebnisse der Versuchsreihen in Abhängigkeit von der Konzentration an Fremdionen ($Y = F^-$, Cl^-, Br^- und SO_4^{2-}) wiedergegeben.

Es sei vorausgeschickt, daß sowohl die Kalium- als auch die Natriumsalze bei der Polymerisation zu den gleichen Ergebnissen führen. Damit ist die Geschwindigkeitsänderung nur auf die Anionen zurückzuführen. Die häufig vertretene Meinung, daß gerade die Kationen die Poly- und Depolymerisation beeinflussen, stützt sich wahrscheinlich auf Experimente, bei denen – zumindest bei der Polymerisation – die Gelbildungsgeschwindigkeit bestimmt wurde. Sobald aber kolloidale Kieselsäure vorhanden ist,

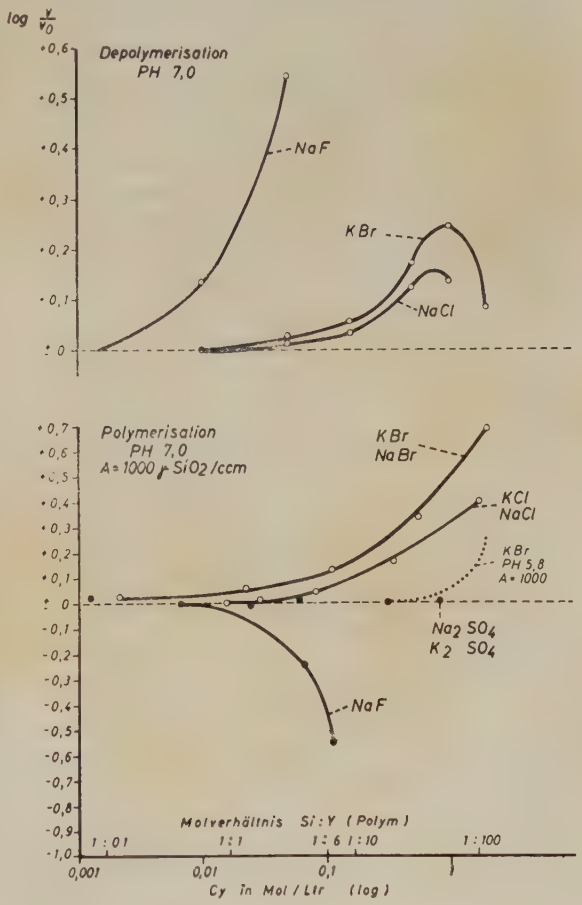


Abb. 6. Relativer Einfluß einiger Fremdionen (Y) auf die Poly- und Depolymerisationsgeschwindigkeit

können die Verhältnisse durch Kationenadsorption stark beeinträchtigt werden. Möglicherweise ist darauf auch der eigenartige Wiederabfall der Depolymerisationsgeschwindigkeit in Abb. 6 bei sehr hohen Chlor- und Bromionenkonzentrationen zurückzuführen. Es sei aber bemerkt, daß bei diesen Konzentrationen die Depolymerisationskurven nicht mehr einer Reaktion II. Ordnung folgen (s. Abb. 5), wodurch ein Vergleich mit den

Kurven ohne Zusatz (v_0) kaum mehr möglich ist. Diese Werte sind also nicht quantitativ zu betrachten. Aus diesem Grunde wurde die Depolymerisation auch nicht mehr weiter verfolgt.

Fluorionen besitzen hier (p_H 7) keinen katalytischen Einfluß, sondern es ergibt sich das Bild einer echten Reaktion mit Kieselsäure: Die Depolymerisationsgeschwindigkeit steigt an, während die Polymerisation langsamer verläuft. In etwa gleichem Maße (aus der Abbildung nicht zu ersehen) steigt auch die Endkonzentration E an (Gleichgewicht zwischen Poly- und Depolymerisation!). Dieses Phänomen ist durch die bekannte Reaktion der Fluorionen mit Kieselsäure bis zum $[SiF_6]^{2-}$ zwanglos zu erklären, besonders da die Polymerisationsgeschwindigkeit erst in Konzentrationsbereichen, in denen das Si:F-Verhältnis zwischen 1:1 und 1:6 liegt, abfällt. Dabei wird der Reaktion durch Bildung von $[SiF_6]^{2-}$ in steigendem Maße Kieselsäure entzogen.

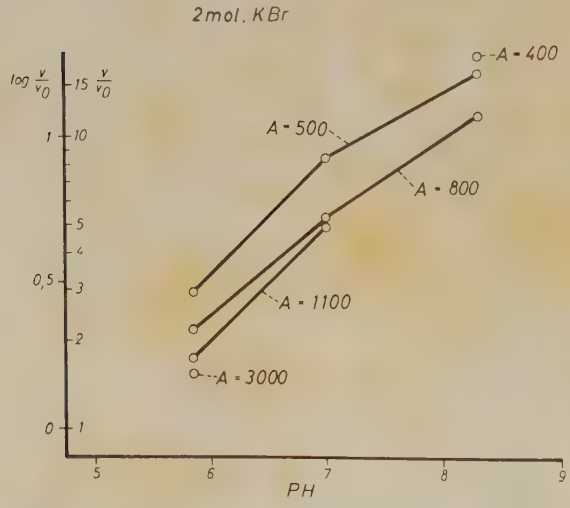
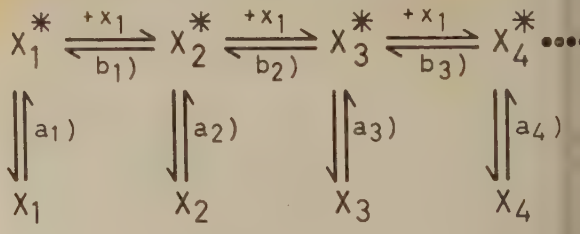


Abb. 7. Einfluß von 2 mol. KBr auf die Polymerisation bei verschiedenen Anfangskonzentrationen (A in γ SiO_2/ccm) in Abhängigkeit vom p_H

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei Chlorid und Bromid. Hier steigen beide Geschwindigkeiten an, was für einen echten katalytischen Effekt spricht. Allerdings ist der Einfluß sehr stark p_H-abhängig, was schon die punktierte Kurve für Bromionen bei p_H 5,8 (Abb. 6) unter sonst gleichen Bedingungen anzeigt. In Abb. 7 ist deshalb die Abhängigkeit des Bromideinflusses auf die Polymerisation vom p_H und der Anfangskonzentration A der Kieselsäure bei gleichbleibender Bromidkonzentration (2 mol.) untersucht worden. Bei geringeren Bromidkonzentrationen und auch bei Chlorid werden zwar niedrigere Werte gemessen, der Kurvenverlauf ist aber grundsätzlich derselbe. Es ergibt sich, daß die relative Änderung der Polymerisationsgeschwindigkeit durch Bromionen fast linear mit der Hydroxylionenkonzentration ansteigt. Weiterhin kann gezeigt werden, daß die Anfangskonzentration A in mittleren Bereichen keinen wesentlichen Einfluß auf die Beschleunigung besitzt, nur bei niedrigerem A steigt er an. Damit würden sich beispielsweise die Kurven in Abb. 3 praktisch nur parallel zur Ordinate verschieben und lediglich im Bereich der Reaktion höherer Ordnung ($A < 800\ \gamma$ SiO_2/ccm) nicht mehr so stark abfallen. Es kann also festgestellt werden, daß der Einfluß der Bromionen, abgesehen von der eigenen Konzentration, nicht abhängt von der absoluten Geschwindigkeit v_0 und nur wenig von A, sondern allein vom p_H.

4. Diskussion

Die Poly- und Depolymerisation der Kieselsäure zeigt im stark Sauren das Bild einer durch Wasserstoffionen, im übrigen Bereich einer durch Hydroxylionen katalysierten Reaktion. Beide Geschwindigkeiten ändern sich mit dem p_H in etwa gleicher Weise, wodurch das Gleichbleiben der Gleichgewichtskonzentration zu erklären ist.



Schema 1. Vgl. Text

Im Schema 1 ist eine solche Reaktion schematisch wiedergegeben. Es können praktisch nur die mit einem Stern bezeichneten aktivierten Moleküle reagieren, die im Sauren offenbar durch eine Reaktion der Monokieselsäure (x_1) mit Protonen ($x_1^* = [H_5SiO_4]^+$?), im Neutralen dagegen mit Hydroxylionen zustandekommen. Es liegt nahe, letztere mit dem Einbau eines Hydroxylions in das $Si(OH)_4$-Tetraeder zum $[Si(OH)_5]^-$ ($= x_1^*$) zu erklären, was zum ersten Mal von *Weyl* und *Hauser* (12) postuliert und was inzwischen auch von einigen Autoren übernommen wurde (2, 3, 13). Die Weiterreaktion (b_1) im Schema 1 soll dann etwa folgendermaßen verlaufen:

Schema 2. Vgl. Text

Damit würden wir es im Neutralen mit einer echten Polymerisation, im Sauren mit einer durch Protonen katalysierten Kondensation zu tun haben. Ob allerdings die Oktaederstruktur im Neutralen beibehalten wird (Stabilisierung der aktiven Moleküle x_2*, x_3* usw. etwa durch Hereinnahme eines weiteren Hydroxylions) oder ob die Schritte a_2), a_3) usw. durch Abspaltung von H_2O unter Bildung kondensierter Säuren zustandekommen, kann noch nicht belegt werden. Bei beiden Reaktionen können also ohne weiteres gleichstrukturierte Polykieselsäuren entstehen, nur ist der Weg, über den diese erreicht werden, verschieden. Beide laufen parallel, und diejenige ist für die Gesamtgeschwindigkeit bestimmend, die am schnellsten verläuft. Dabei kann, wie schon bei der Polymerisation erläutert, eine unterschiedliche scheinbare Reaktionsordnung nicht mit verschiedenen Reaktionstypen erklärt werden. Allerdings verläuft der Wechsel in der Abhängigkeit von A (s. Abb. 3) im stark Sauren offenbar etwas anders als im Neutralen, was einen anderen Reaktionstypus zumindest nicht ausschließt.

Die eigenartigen Verhältnisse, die sich aus Abb. 1 (S-Form, Überschneiden der Kurven) und Abb. 3 ergeben, können mit Schema 1 ebenfalls erklärt werden. Die Reaktion braucht einige Zeit, um in Gang zu kommen, bis nämlich genügend aktive Kettenträger (x_2*, x_3* usw.) gebildet sind, wobei natürlich auch die Rückreaktion, besonders bei niedriger Anfangskonzentration, eine wesentliche Rolle spielt. Die Zahl an aktiven x_1*-Molekülen wird allein von der Hydroxyl- bzw. Wasserstoffionenkonzentration bestimmt. Wie weit die Polymerisation verläuft, ist aber darüber hinaus abhängig von der Anfangskonzentration, d. h. von der Wahrscheinlichkeit, mit der x_1* bzw. x_2* usw. während ihrer Lebensdauer mit weiteren x_1-Molekülen reagieren können. Bei niedrigem A werden die ersten Reaktionsschritte schon bei relativ niedrigen Polymerisationsgraden beendet sein, mit steigendem A aber noch weiter verlaufen. Und da dabei immer wieder x_1 (was bei unseren Versuchen ja praktisch nur gemessen wird) zusätzlich verbraucht wird, steigt die Geschwindigkeit über das normale Maß hinaus an. Dadurch wird, wenigstens bei niedrigen Anfangskonzentrationen, eine höhere Reaktionsordnung vorgetäuscht (vgl. Abb. 3). Die Ausgangssituation wird also allein vom p_H-Wert, die weiteren Schritte dagegen von der Anfangskonzentration bestimmt.

Die Versuche mit Fremdionen wurden von uns im Hinblick auf das Problem der echten Polymerisation im Neutralen vorgenommen. Wenn nämlich der erste Schritt (a_1) im Schema 1 aus einem Einbau von Hydroxylionen in $Si(OH)_4$ besteht, so sollte es auch möglich sein, statt Hydroxylionen andere ähnliche Ionen (Y) in Form einer „Ersatzreaktion" einzubauen. Damit würde die Reaktion nun nicht nur von $[Si(OH)_5]^-$, sondern auch von $[Si(OH)_4Y]^-$ ausgehen können. Daß Fluorionen dazu in der Lage sind, ist bekannt. Allerdings kommt hier hinzu, daß sie raummäßig sicher besser in das Oktaeder passen als Hydroxylionen, so daß sich an die Bildung von $[Si(OH)_4F]^-$ nicht nur eine Polymerisation, sondern auch eine Sekundärreaktion anschließen kann, bei der anstatt der Rückreaktion (Wiederabspaltung von F^-) OH^--Ionen abgespalten werden unter Bildung von $[Si(OH)_3F]$. Offenbar ist hier im Neutralen – im Gegensatz zum Sauren, wo Fluorionen die Polymerisation beschleunigen (14) – diese Reaktion so vorherrschend, daß kein merklicher Einfluß auf die Polymerisation besteht, solange die Fluorionenkonzentration nicht über das Si:F-Verhältnis von 1:1 hinaus ansteigt.

Der katalytische Einfluß der größeren, raummäßig sicher wesentlich schlechter passenden Chlor- und Bromionen scheint auf den ersten Blick unsere Annahme einer „Ersatzreaktion" zu bestätigen, vor allen Dingen im Hinblick auf die Tatsache, daß die noch größeren Sulfationen keine Geschwindigkeitsänderung hervorrufen. Damit kann auch die Annahme einer rein elektrostatischen Beeinflussung (hohe Ionenkonzentrationen!) ausgeschlossen werden. Wenn diese Annahme aber richtig wäre, dann müßten sowohl die durch Hydroxyl- (x_1* = $[Si(OH)_5]^-$) als auch die durch Halogenionen (x_1* = $[Si(OH)_4Y]^-$) katalysierten Reaktionen additiv nebeneinander herlaufen. Und dann müßte bei niedrigerem p_H, bei dem die normale Geschwindigkeit (v_0) wesentlich geringer ist, praktisch nur noch die durch Halogenionen katalysierte Reaktion übrigbleiben, ihr relativer Einfluß also mit fallendem p_H stark zunehmen. Das ist aber nicht der Fall! Im Gegenteil, die relative Beschleunigung der Polymerisationsgeschwin-

digkeit ist bei p_H 5,8 (s. Abb. 7 und punktierte Kurve in Abb. 6) wesentlich geringer als im Neutralen oder Alkalischen. Damit kann es sich hierbei also nicht um eine Ersatzreaktion des ersten Schrittes a_1) in Schema 1 handeln, sondern um einen – mit der Hydroxylionenkonzentration ansteigenden (!) – Einfluß auf die sich anschließenden Folgereaktionen b_1), b_2) ... b_n). Allerdings wird dieser Eingriff nicht erst bei hohen Polymerisationsgraden n stattfinden, da sich sonst auch die Beschleunigung mit der Anfangskonzentration stark ändern müßte. Da das aber (vgl. Abb. 7) nur bei niedrigem A der Fall ist, wobei die ersten Folgereaktionen (etwa b_1, b_2 und b_3) natürlich einen viel größeren Einfluß auf die Gesamtgeschwindigkeit besitzen als die weiteren Schritte b_n, sollte man annehmen, daß schon diese ersten b-Schritte von den Halogenionen irgendwie beeinflußt werden. Worin dieser Eingriff der Chlor- und Bromionen in die Polymerisation besteht, kann hier natürlich nicht abgelesen werden. Wahrscheinlich sind sie nicht in der Lage, das $Si(OH)_4$-Tetraeder der Monosäure aufzuweiten („Ersatzreaktion"), dagegen können sie möglicherweise in die polymerisierten Oligokieselsäuren (Schema 2) wegen der starken Polarisation der ol-Brücken eingebaut werden und damit den aktiven Zustand der ersten b-Schritte verlängern.

Es ist beabsichtigt, diese Untersuchungen auch auf andere Zusätze auszudehnen. Bei einigen Vorversuchen zeigte es sich, daß Acetationen die Polymerisationsgeschwindigkeit in geringem Maße hemmen, Maleinationen dagegen nicht. Aus diesem Grunde wurden alle hier dargestellten Versuche nicht in einem Veronal-Acetat-, sondern in einem gleichmolaren Veronal-Maleinatpuffer durchgeführt, der darüber hinaus gerade im Neutralen eine wesentlich bessere Pufferkapazität besitzt.

Experimenteller Teil

Sowohl die Poly- als auch die Depolymerisation werden immer bei 30 °C im Thermostaten durchgeführt. Als Reaktionsgefäße werden Polyäthylenflaschen benutzt. Die Kieselsäure wird durch Hydrolyse des Kieselsäuretetramethylesters in n/1000 H_2SO_4 hergestellt. Es ist bekannt (15, 16), daß diese Hydrolyse in kurzer Zeit beendet und die Lösung, die reine Monokieselsäure enthält, einige Stunden praktisch unverändert haltbar ist (2, 3, 15).

a) Bestimmung der Kieselsäure

Die Bestimmung wurde nach der kürzlich von uns beschriebenen Routinemethode (17) durchgeführt. Dabei wird die Kieselsäure entweder als gelber Molybdatkomplex bei 400 mμ (150–1000 γ SiO_2) bzw. als Molybdänblau bei 800 mμ (20–150 γ SiO_2) kolorimetrisch bestimmt. Der störende Einfluß evtl. vorhandener Phosphorsäure wird durch Zugabe überschüssigen Phosphats ausgeschaltet. Bei der Polymerisation wird mit der Gelb-, bei der Depolymerisation mit der Blaumethode gearbeitet.

b) Pufferlösung

Da sowohl Azetat- als auch Chlorionen die Polymerisation beeinflussen, wird der gebräuchliche Veronal-Acetat-Puffer dahingehend geändert, daß statt Natriumacetat Dinatriummaleinat, statt Salz- Schwefelsäure benutzt und NaCl (sonst zur Erzielung isotonischer Lösungen) nicht zugesetzt wird.

Stammlösung: 22,866 g Dinatriummaleinat (m/7) und 29,428 g Veronal-Natrium (m/7) werden in 1000 ccm Wasser gelöst (p_H 9,6).

Tabelle 1

20 ccm Stammlösung + x ccm n/10 H_2SO_4 auf 100 ccm

x ccm n/10 H_2SO_4	p_H
5	8,25
10	7,77
20	7,17
30	6,61
40	5,95
45	5,40
50	4,45

20 ccm dieser Stammlösung werden je nach p_H (s. Tab. 1) mit n/10 oder 1 n H_2SO_4 versetzt und mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. In diesem Endpuffer ist sowohl Maleinsäure als auch Veronal in einer Konzentration von m/35 vorhanden.

Zur Einstellung der p_H-Werte im stark Sauren wird H_2SO_4 in verschiedenen Konzentrationen angewandt.

c) Polymerisation

Zu 2 Teilen auf 30 °C vorgewärmter Pufferlösung von gewünschtem p_H wird 1 Teil der ebenfalls temperierten Kieselsäurelösung gegeben. Der Pufferlösung war vorher die zur Neutralisation der n/1000 H_2SO_4 berechnete Menge NaOH beigefügt. Die Konzentration der Pufferlösung beträgt demnach bei allen Versuchen nur noch $^2/_3$ des Ausgangspuffers, die der Kieselsäure $^1/_3$. Alle Konzentrationsangaben beziehen sich auf die Konzentration in der Untersuchungslösung. Von Zeit zu Zeit werden daraus Proben entnommen und ihr Gehalt an molybdataktiver Kieselsäure bestimmt. Da die Gelbmethode nur für Mengen von 150–1000 γ SiO_2 geeignet ist, wird das entnommene Volumen so gewählt, daß etwa 300–600 γ SiO_2 (molybdataktiv) zur Bestimmung gelangen. Bei sehr hohen Konzentrationen ist eine vorherige Verdünnung auf etwa diesen Wert vorzunehmen, was aber ohne größeren Fehler nur bei sehr langsam verlaufender Polymerisation möglich ist, bei der die Verdünnungszeit relativ zur Halbwertszeit vernachlässigt werden kann.

d) Depolymerisation

Zur Herstellung der Polykieselsäure wird eine Polymerisation von 6000 γ SiO_2/ccm (= m/10) bei p_H 9,0 wie beschrieben 48 Stunden lang (30 °C) vorgenommen. Die Polymerisationsbedingungen müssen möglichst genau eingehalten werden, da deren Änderung den Polymerisationsgrad und damit auch die Depolymerisations-

geschwindigkeit sowie Reaktionsordnung stark beeinflussen.

Die Polymerisationslösung (Endkonzentration an molybdataktiver Kieselsäure = 170 γ SiO_2/ccm) wird ($t = 0$) aufs Zehnfache mit der Pufferlösung vom gewünschten p_H und einer dem Volumen der angewandten Polymerisationslösung entsprechenden Menge H_2SO_4 (zur Umpufferung von 9,0 auf das End-p_H) verdünnt. In dieser Lösung sind dann 600 γ SiO_2/ccm vorhanden, von denen 17 γ SiO_2/ccm in molybdataktiver Form vorliegen. Von Zeit zu Zeit werden je nach der zu erwartenden Konzentration 0,5–2 ccm entnommen und der Anstieg der molybdataktiven Kieselsäurekonzentration nach der Blaumethode bestimmt.

e) Fremdionen

Bei der Messung des Einflusses von Fremdionen auf die Poly- und Depolymerisation werden beide auf die gleiche Weise wie unter *c*) und *d*) beschrieben gemessen. Lediglich wird dabei der Pufferlösung eine bestimmte Menge an Neutralsalzen zugesetzt. Alle aufgeführten Salzkonzentrationen geben die Konzentration in der Untersuchungslösung wieder.

Ich danke Frl. *I. Roos* und Frau *R. Schmidt* für die Mitarbeit bei der Durchführung der Analysen.

Zusammenfassung

Es wird die Poly- und Depolymerisation von Kieselsäure bei verschiedenem p_H (0,5–9) und Zusatz einiger Neutralsalze durch Bestimmung der molybdataktiven Kieselsäure verfolgt.

1. Bei der Polymerisation setzt die meßbare Abnahme der molybdataktiven Kieselsäure erst nach einiger Zeit (Verweilzeit) ein. Die beobachteten Kurven zeigen deshalb eine *S*-Form, die aber bei allen Bedingungen etwa gleichbleibt. Zwischen p_H 5 und 9 sinkt die Halbwertszeit bei niedrigen Anfangskonzentrationen (A = 400–1000 γ SiO_2/ccm) und sonst gleichen Bedingungen mit der 3.–4., zwischen 1000 und 4000 γSiO_2/ccm mit der 2. Potenz von A ab. Darüber ändert sie sich nur noch wenig. Im stark Sauren ist die Änderung der Halbwertszeit bei hohem A ebenfalls gering. Bei mittleren und niedrigen Anfangskonzentrationen findet der Übergang zu hohen Potenzen aber langsamer als im Neutralen statt. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist zwischen p_H 2 und 4 sehr klein. Darüber steigt sie proportional zur Hydroxylionen-, darunter zur Wasserstoffionenkonzentration an.

2. Die Geschwindigkeit und die Reaktionsordnung der Depolymerisation ist von den jeweils angewandten Bedingungen (Konzentration, Polymerisationsgrad) stark abhängig. Unter den hier angewandten, immer konstant gehaltenen Bedingungen folgt sie im Mittelteil etwa einer Reaktion II. Ordnung. Sie ändert sich mit dem p_H-Wert in ähnlicher Weise wie die der Polymerisation. Damit ist die bekannte, über den ganzen p_H-Bereich unterhalb 9 etwa konstante Gleichgewichtskonzentration von 100–150 γ SiO_2/ccm zu erklären. Darüber hinaus geht daraus hervor, daß der sehr starke Einfluß des p_H-Wertes nur ein katalytischer sein kann, der im stark Sauren von Wasserstoff-, oberhalb p_H 3 von Hydroxylionen hervorgerufen wird.

3. Kalium- und Natrium- sowie Sulfationen ändern die Poly- und Depolymerisation im Neutralen nicht. Der Einfluß von Fluorionen zeigt im Neutralen das Bild einer echten Reaktion: erst bei relativ hohen Konzentrationen steigt die Depolymerisationsgeschwindigkeit an, während die der Polymerisation abfällt unter gleichzeitiger Erhöhung der Gleichgewichtskonzentration (Bildung von $[SiF_6]^{2-}$). Dagegen werden beide Geschwindigkeiten bei Zusatz von Chlorid und Bromid größer, was auf einen katalytischen Effekt – allerdings auch erst bei höheren Ionenkonzentrationen – hinweist. Die relative Beschleunigung der Polymerisation durch Bromionen ist stark p_H-abhängig, sie steigt praktisch proportional zur Hydroxylionenkonzentration an. Dagegen hat die Anfangskonzentration der Kieselsäure nur einen geringen Einfluß auf die Beschleunigung.

Es wird versucht, die beobachteten Phänomene durch ein allgemeines Reaktionsschema zu erklären.

Schrifttum

1) *Baumann, H.*, Naturw. **43**, 300 (1956).

2) *Baumann, H.*, Beitr. Silikose-Forsch., Sonderband II, 429 (1956).

3) *Baumann, H.*, „Die Staublungenerkrankung", Band III, im Druck.

4) *Lühning, W.*, Beitr. Silikose-Forsch., Heft 28, **31** (1954).

5) *Alexander, G. B., W. M. Heston* u. *R. K. Iler*, J. Phys. Chem. **58**, 453 (1954).

6) *Baumann, H.*, Beitr. Silikose-Forsch., Heft 37, **45** (1955).

7) *Alexander, G. B.*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5655 (1953).

8) *Schwarz, R.* u. *E. Baronetzky*, Angew. Chem. **68**, 573 (1956); s. a. „Bekämpfung der Silikose", Band II, 152 (1956).

9) *Alexander, G. B.*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2094 (1954).

10) *Goto, K.*, J. Phys. Chem. **60**, 1007 (1956).

11) *Friedberg, K. D.*, Beitr. Silikose-Forsch., Sonderband I, 49 (1955).

12) *Weyl, W. A.* u. *E. A. Hauser*, Kolloid-Z. **124**, 72 (1951).

13) *Iler, R. K.*, „The Colloid Chemistry of Silica and Silicates", Cornell Univ. Pres. N.Y. (1955).

14) *Iler, R. K.*, J. Phys. Chem. **56**, 680 (1952).

15) *Schwarz, R.* u. *K. G. Knauff*, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 176 (1954).

16) *Reuther, H.*, J. anorg. allg. Chem. **272**, 122 (1953).

17) *Baumann, H.*, Beitr. Silikose-Forsch., Heft 46, 13 (1956).

Mitteilung aus dem Mineralogisch-Petrographischen Institut und Museum der Humboldt-Universität Berlin

Ein Beitrag zur Kinetik der Fällungskristallisation

Von M. Hähnert und W. Kleber

Mit 20 Abbildungen in 21 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 1. November 1958)

In der modernen Technik spielen bekanntlich Fällungsreaktionen eine recht wichtige Rolle. Als Beispiel sei etwa die Fällung von Parawolframaten aus Wolframat-Lösungen mit Salzsäure erwähnt. Wie bereits *Volmer* (25) gezeigt hat, hängt unter bestimmten Bedingungen die Kristallitgröße der Niederschläge allein von der Löslichkeit der Kristallite in dem betreffenden Lösungsmittel ab. Weniger beachtet wurde bisher die *Morphologie* der Kristallite als Funktion der Fällungsbedingungen. In diesem Zusammenhang ist insbesondere die Frage interessant und aktuell, inwieweit Fremdstoff-Zusätze auf die Fällungskristallisation einwirken, wobei die neuen Vorstellungen vom Einfluß der Adsorption auf das morphologische Gesamtbild („Exomorphose") beim Wachstum von Einkristallen berücksichtigt werden können. Untersuchungen in Richtung der adsorptiv bedingten Trachtänderungen sind von *Bliznakow* (1, 3), *Knacke* und *Stranski* (16), *Stranski* (22) und *Kleber* (13, 14, 15) durchgeführt worden.

Die Kinetik der Fällungskristallisation

Entsteht durch irgendeine Reaktion eine relativ schwerlösliche Verbindung in einer vorher homogen dispersen Phase, dann wird diese erst aus der Lösung ausgeschieden, wenn die Grenze zwischen metastabilem und labilem Übersättigungsgebiet erreicht ist – unter der Voraussetzung, daß keine Kerne oder Impfkristalle vorhanden sind. Der Verlauf der Fällung wird durch die konkurrierenden Prozesse der Keimbildung und des Kristall-

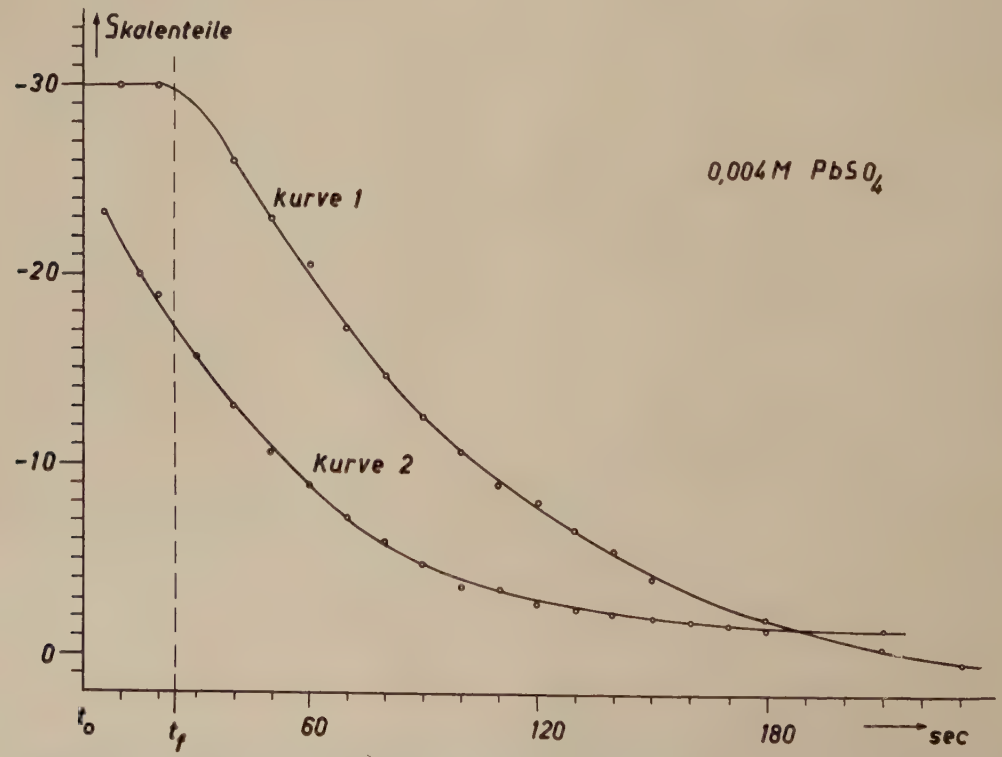


Abb. 1. Abnahme der Lichtintensität in Abhängigkeit von der Zeit für die Fällung von $PbSO_4$ (Kurve 1: ohne Keime, Kurve 2: mit Keimen)

wachstums reguliert. In der ersten Stufe der Fällung ist die Reaktion durch die Keimbildung bei Überschreitung des metastabilen Übersättigungsgebietes bestimmt. Gleichzeitig beginnen die Keime zu Kristalliten auszuwachsen, wobei – im allgemeinen gleichzeitig mit dem Auftreten eines sichtbaren Niederschlages – die Keimbildungsperiode ziemlich plötzlich abschließt.

Einen wichtigen Einblick in die erste Stufe der Fällung liefern die Ergebnisse einiger Messungen mit einem lichtelektrischen Kolorimeter nach *B. Lange*. Für die Fällung von Bleisulfat (aus $Pb(NO_3)_2$-Lösung mit H_2SO_4) bei einer Ausgangskonzentration von 0,004 *M* wurde die Kurve 1 der Abb. 1 erhalten. Man erkennt, daß erst nach einem gewissen Zeitintervall t_f (nach *Christiansen* u. *Nielsen* (6) als „Fällungszeit" definiert) eine Trübung einsetzt, die dann stark zunimmt. Trübungsmessungen von Fällungen, die bereits $PbSO_4$-Keime enthielten, zeigten keine Keimbildungsperiode (Kurve 2, Abb. 1). Ähnliche Resultate ergaben sich bei Messungen der elektrischen Leitfähigkeit während des Fällungsprozesses (11, 17).

Da die Trübung erst nach beträchtlichem Wachstum der Keime beobachtbar wird, hängt die Fällungszeit nicht allein von der Keimbildungshäufigkeit, sondern auch von der Geschwindigkeit des Kristallwachstums ab. Nach *Volmer* (75) gilt für die Häufigkeit der dreidimensionalen Keimbildung J folgender Ausdruck:

$$J = C \cdot \exp.(-A_2/kT) \cdot \exp.(-A_3/kT),$$

wobei in C u. a. die Übergangswahrscheinlichkeit der Ionen aus der Lösung in die Kristallphase und die Anzahl der Ionen im cm^3 der Lösung steckt. A_2 ist die Bildungsarbeit des zweidimensionalen, A_3 die des dreidimensionalen Keimes. Wegen $A_3 \gg A_2$ können wir schreiben:

$$J = C \cdot \exp.(-A_3/kT).$$

Legen wir unserer Betrachtung das *Stranski*-Modell (einfach kubisches Gitter) zugrunde, so kann für $A_3 = 4\frac{\psi^3}{(kTS)^2}$ gesetzt werden, wenn ψ die Abtrennungsarbeit unmittelbar benachbarter Partikel des *Stranski*-Modells und $S = \ln c/c_s$ mit c = Konzentration, c_s = Sättigungskonzentration darstellen. Es wird dann:

$$J = C \cdot \exp.\{-4(\psi/kT)^3/S^2\}.$$

Man sieht, daß die Keimbildungshäufigkeit mit zunehmender Übersättigung ansteigt und mit $c \to c_s$ nach Null geht. Für große Werte von S kann näherungsweise folgende Beziehung abgeleitet werden:

$$J \sim C \cdot \{1 - 4(\psi/kT)^3/S^2\}.$$

Die Ergebnisse können wir noch so formulieren, daß bei gleicher Ausgangskonzentration der Lösungen die Keimbildungshäufigkeit mit abnehmender Löslichkeit im betreffenden Lösungsmittel ansteigt.

Die Wachstumsgeschwindigkeit v für die Kristallite ist nach (24) durch folgende Beziehung gegeben:

$$v = Z \cdot (s/s_0) \cdot \exp.(-A_2/kT),$$

wobei Z die Zahl der auf die wachsende Kristallfläche auftreffenden Partikel pro sec, s ihr Flächeninhalt, s_0 der Flächenbedarf der Partikel, A_2 die Bildungsarbeit des zweidimensionalen Keims sind und v in Elementarschichten pro sec gemessen wird. Setzen wir wieder das *Stranski*-Modell voraus, so resultiert für $A_2 = \psi^2/kTS$ und somit:

$$v = Z \cdot (s/s_0) \cdot \exp. -(\psi/kT)^2/S.$$

Demnach nimmt die lineare Verschiebungsgeschwindigkeit mit zunehmender Übersättigung S zu.

Es ist nun allerdings zu bedenken, daß die Kristallitgröße nicht allein durch die Initialübersättigung bestimmt sein kann. Vielmehr hängt das mittlere Volumen der Kristallite nach *Volmer* auch von ihrer Zahl und damit von der Keimbildungshäufigkeit ab.

Mit *Volmer* (25) ist ferner anzunehmen, daß sich um die Kristallite Diffusionshöfe ausbilden, so daß das weitere Wachstum entscheidend durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen in der Lösung bestimmt wird. Auf Grund dieser Vorstellung kommt *Volmer* unter vereinfachenden Voraussetzungen zu einer Formel für das mittlere Volumen $\bar{V}$ der gefällten Kristalle:

$$\bar{V} = [(c - c_s) \cdot v_{II}]^{6/5} (2D/J)^{3/5}.$$

c ist hierbei die Ausgangskonzentration, c_s die Sättigungskonzentration, v_{II} das Molekularvolumen der kristallisierten Phase, D der Diffusionskoeffizient und J die Keimbildungshäufigkeit. *Volmer* leitet aus dieser Beziehung für $\bar{V}$ schließlich folgende Gleichung ab:

$$\bar{V} = K_1 \cdot \exp.(K_2/\ln S)^{6/5},$$

wobei K_1 und K_2 Konstanten sind. Wesentliche Bedingung für die Gültigkeit dieses Ausdruckes ist die, daß lediglich die Löslichkeit des Niederschlags variiert wird, während alle übrigen Größen praktisch konstant bleiben. Damit müssen bei gleicher Ausgangs-

konzentration (c in $S = \ln c/c_s$) die Kristallite um so kleiner werden, je geringer ihre Löslichkeit in dem betreffenden Lösungsmittel ist.

Auch *Turnbull* (23) befaßte sich neuerdings mit diesem Problem und kam zu dem Schluß, daß erst nach einem bestimmten, formelmäßig noch nicht exakt erfaßbaren Zeitpunkt der Fällung der Diffusionsprozeß begrenzend auf das Kristallwachstum einwirkt. Nach der *Volmer*schen Gleichung ist das mittlere Volumen der bei der Fällung entstandenen Kristallisate proportional $D^{3/5}$. Daher sollte die Korngröße eines Fällungskristallisates auch von der Viskosität der Lösung abhängen.

Die angeführten Betrachtungen zum Problem des Kristallit-Wachstums gelten unter der Voraussetzung des Wachstums über die Bildung zweidimensionaler Keime. Diese Annahme ist jedoch nicht notwendig, wie die Erfahrung gezeigt hat [vgl. z. B. (24)]. Das Wachstum an Oberflächenstörungen (z. B. Schraubenversetzungen) erfolgt bereits bei wesentlich geringeren Übersättigungen als das Wachstum über zweidimensionale Keime. Es ist daher anzunehmen, daß die Kristallitgröße beim Wachstum über Gitterstörungen zunimmt.

Wichtig ist nun noch die Frage der Einwirkung von Fremdstoffen („Lösungsgenossen") auf die Fällungskristallisation. Auch hierbei ist der Einfluß auf die Keimbildung und das Wachstum der Kristallite zu berücksichtigen. Sowohl *Bliznakow* (2, 3) als auch *Knacke* und *Stranski* (16) haben darauf hingewiesen, daß bei Adsorption die dreidimensionalen Keime kleiner werden und daher auch ihre Bildungsarbeit gegenüber dem adsorptionsfreien Fall abnimmt. Insbesondere gilt für das *Stranski*-Modell:

$$A_3' = 4\,\frac{\psi^3}{(kT\,S)^2}\,(1 - 2\,w/\psi)^3 = A_3\,(1 - 2\,w/\psi)^3\,.$$

A_3' ist hierbei die Bildungsarbeit eines dreidimensionalen Keims bei Adsorption und w die mittlere Desorptionsarbeit (= mittlere Abtrennungsarbeit einer Admolekel von der Oberfläche des *Stranski*-Modells, wobei nur eine Advalenz betätigt wird). Die mittlere Abtrennungsarbeit einer Admolekel kann durch eine *Langmuir*sche Adsorptionsisotherme oder – wenn die Zahl der Admolekeln sehr klein bleibt – durch die *Henry*sche Formel dargestellt werden. Im letzteren Falle ist:

$$w = W \cdot \gamma \cdot n \cdot \exp.\,(W/kT)\,,$$

wobei W die Abtrennungsarbeit pro Advalenz, γ eine Konstante, die von der Schwingungsfrequenz der Admolekeln in den Anlagerungsstellen abhängt, und n die Anzahl der Admolekeln in der dispersen Phase bedeuten [vgl. hierzu (15)].

Unter Berücksichtigung des Ausdruckes für die Keimbildungshäufigkeit J ergibt sich die Konsequenz, daß unter Adsorptionseinfluß die Zahl der pro Zeiteinheit entstehenden Keime zunimmt, je größer die Abtrennungsarbeit der Admolekel und je größer die Anzahl der Admolekeln (Konzentration des Fremdstoffes) ist. *Bliznakow* und *Kirkowa* (4) haben experimentell bei der Kristallisation von $Pb(NO_3)_2$ bei Zusatz von Methylenblau nachgewiesen, daß die mittlere Anzahl der ausfallenden Kristalle bei geringer Konzentration des Zusatzes zunächst ansteigt, mit wachsender Konzentration von Methylenblau ein Maximum erreicht und schließlich abfällt.

Die lineare Verschiebungsgeschwindigkeit einer Kristallfläche wird im allgemeinen durch Adsorption verringert. Hierfür hat *Bliznakow* (3) folgende Beziehung aufgestellt:

$$v = v_0 - (v_0 - v_\infty) \cdot \frac{n}{B + n}\,.$$

Es bedeuten dabei: v = lineare Verschiebungsgeschwindigkeit bei Adsorption, v_0 = Verschiebungsgeschwindigkeit in reiner Lösung, v_∞ = Grenzwert von v bei Vorhandensein einer ausreichenden Menge des Lösungsgenossen, n = Anzahl der Admolekel in der dispersen Phase (Konzentration des Fremdstoffes) und B = eine Größe, die u. a. von der Adsorptionswärme des Fremdstoffes abhängt. Wesentlich – insbesondere auch für das Problem der Fällungskristallisation – ist die Folgerung der kinetischen Adsorptionstheorie, daß die Abnahme der linearen Verschiebungsgeschwindigkeiten der einzelnen Kristallflächen bei Adsorption verschieden intensiv erfolgt, da Adsorptionswärme und Bedeckungsgrad Funktionen der Flächenlage (hkl) sind. Deshalb kann die Tracht der Kristalle unter adsorptivem Einfluß verändert werden (13, 14, 15). Experimentelle Belege zur Verminderung der linearen Verschiebungsgeschwindigkeit beim Vorhandensein von Lösungsgenossen sind u. a. von *Bliznakow* und *Kirkowa* (4) gegeben worden.

Andererseits ist jedoch zu bedenken, daß – ebenso wie die Bildungsarbeit dreidimensionaler Keime – die Bildungsarbeit der zweidimensionalen Keime erniedrigt wird. Wird das Tempo des Kristallwachstums vorwiegend durch die Bildung zweidimensionaler

Keime bestimmt, so führt die Adsorption von Admolekeln zu einer Erhöhung der Verschiebungsgeschwindigkeit. Möglicherweise liegt ein derartiger Fall bei der Kristallisation von $Pb(NO_3)_2$ aus mit Methylenblau versetzten wässerigen Lösungen vor (4).

Schließlich sollte erwähnt werden, daß eine durch die Beimischung bedingte Änderung des Diffusionskoeffizienten ebenfalls das Wachstumstempo beeinflussen kann.

Experimentelle Ergebnisse

Einfluß der Konzentration. Niederschläge von $BaSO_4$, $PbSO_4$ und PbJ_2 wurden durch Reaktion einer $BaCl_2$- bzw. $Pb(NO_3)_2$-Lösung mit Schwefelsäure bzw. einer $Pb(NO_3)_2$- mit einer KJ-Lösung erzielt. Die Kristallisate wurden lichtmikroskopisch untersucht; die mittlere Korngröße der Kristallisate wurde ermittelt und die Morphologie beobachtet.

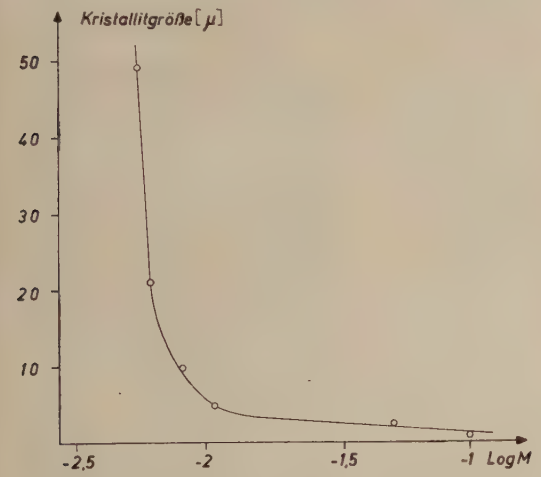


Abb. 2. Abhängigkeit der mittleren Kristallitgröße für PbJ_2 von log *M*

[Einzelheiten der Versuchsdurchführung sind in (8) enthalten.] Erwartungsgemäß werden die ausfallenden Primärkristallite um so größer, je geringer die Konzentration der Reagenzien ist [vgl. hierzu auch *von Weimarn* (26)]. Die mittleren Kristallitgrößen sind für die PbJ_2-Fällung in Abhängigkeit von der Molarität in Tab. 1 zusammengestellt (vgl. auch Abb. 2).

Tabelle 1

Molarität	mittlere Kristallitgröße (μ)
0,1	1
0,05	2,4
0,01	4
0,0075	10
0,0054	21
0,0050	49

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse von Fällungen des Blei- und Bariumsulfats (Tab. 2) zeigt, daß gleichzeitig mit einer Zunahme der mittleren Kristallitgröße bei fallender Konzentration die Primärkristallite von Bleisulfat wegen seiner höheren Löslichkeit ceteris paribus durchschnittlich größer sind als beim Bariumsulfat (Löslichkeit bei 20 °C für $BaSO_4$: $2{,}30 \cdot 10^{-4}$, für $PbSO_4$: $4{,}21 \cdot 10^{-3}$ g/100 cm³ H_2O).

Tabelle 2

Konzentration (M)	0,1	0,05	0,01	0,005
mittlere Kristallitgröße (μ)				
für $BaSO_4$	0,5	—	14	18
$PbSO_4$	5	9,7	23	—

Man muß sich bei derartigen Vergleichen darüber im klaren sein, daß die Ermittlung einer mittleren Kristallitgröße im allgemeinen eine etwas problematische Angelegenheit ist, insbesondere dann, wenn sich die Morpho-

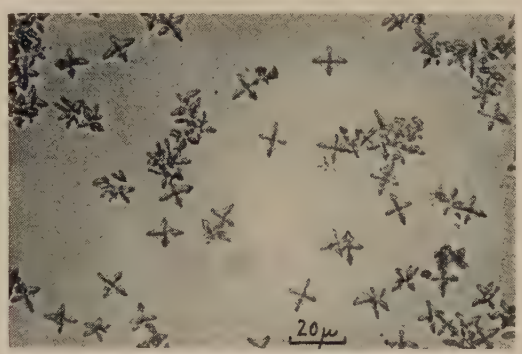


Abb. 3. Skelettartige Bildungen von $BaSO_4$ (Ausgangskonz.: 0,01 *M*)

Abb. 4. „Scherenförmige" Bildungen von $PbSO_4$ (Ausgangskonz.: 0,05 *M*)

logie der Kristallite stark unterscheidet (z. B. $PbSO_4$ und PbJ_2). Auch für ein und dieselbe Kristallart kann die Ausbildung der Kristallgestalten stark in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration variieren. Wie bei jeder Kristallisation ist unter der Bedingung hoher Übersättigung die Bildung von dentritischen bzw. skelettartigen Kristallisaten zu erwarten (19, 12). Charakteristische Skelette von Bariumsulfat sind auf Abb. 3 zu sehen (0,01 *M*). Auch beim Bleisulfat entstehen bei höheren Konzentrationen (bis 0,033 *M*) scherenförmige Gebilde (Abb. 4). Mit abnehmender Initialkonzentration werden die dendritischen Bildungen durch gerundete Zwischenformen („Somatoide") abgelöst, bis schließlich bei geringsten Übersättigungen gut ausgebildete Kristalle ausfallen (Abb. 5–7). Somatoide (9) entstehen noch bei relativ hohen Übersättigungen und stellen kristallisierte Kleinkörper dar, die eine zwar gesetzmäßige, aber nicht vollständig ebenflächige Umgrenzung zeigen. Die Abb. 5 und 6 geben Somatoide wieder, die als Grundtypus die bekannte „Wetzstein"form aufweisen. Die Begrenzungen der somatoiden Zwischengebilde sind z. T. gezackt. Wie schon in zahlreichen Fällen festgestellt wurde (10), besitzen die Somatoide die Tendenz, den Habitus der entsprechenden Kristallart nachzubilden. Auch beim Bleisulfat findet sich deutlich diese Gesetzmäßigkeit, wie man beim Vergleich der Aufnahmen von Abb. 6 und 7 erkennt. Offenbar stellen die Kristallite der Abb. 7 tafelförmige Ausbildungen nach {001} dar, wobei noch die Form {210} auftritt. Nach den Winkeltabellen von *V. Goldschmidt* ergibt sich für $\varphi_{210} = 51° 51'$. Dieser Winkelwert stimmt recht gut mit dem gemessenen Wert überein (Aufstellung von $PbSO_4$ nach *Dana*, The system of mineralogy II 1951, S. 420). Bei Zugabe von Pikrinsäure erscheint noch die Form {100}, vgl. Abb. 8.

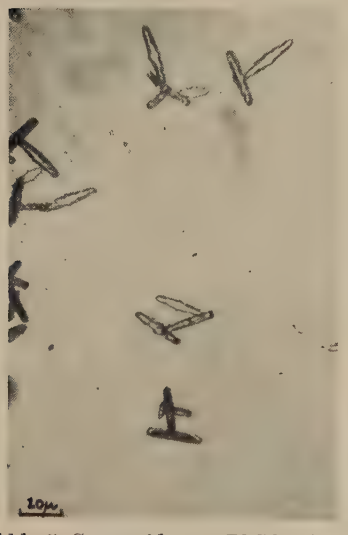


Abb. 5. Somatoide von $PbSO_4$ (Ausgangskonz.: 0,01 *M*)

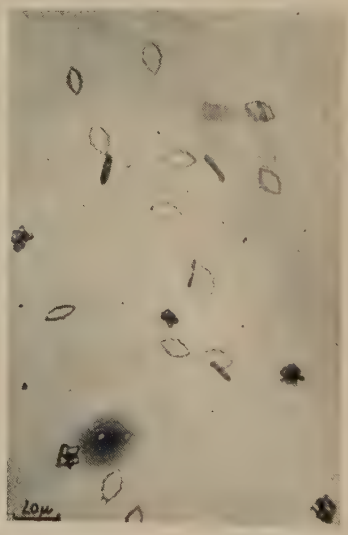


Abb. 6. Somatoide von $PbSO_4$ (Ausgangskonz.: 0,005 *M*)

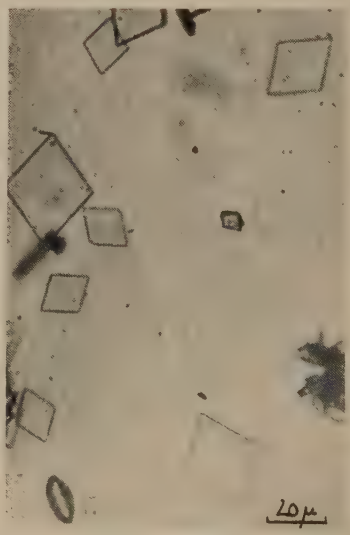


Abb. 7. $PbSO_4$-Kristalle (Ausgangskonz.: 0,003 *M*)

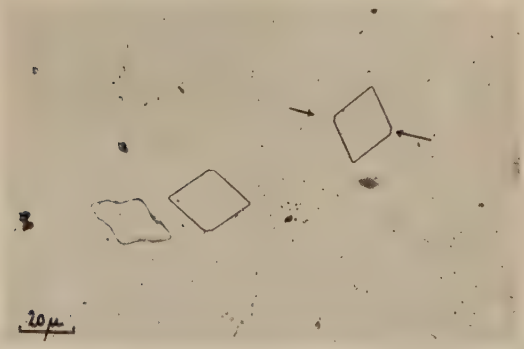


Abb. 8a. Kristalle (bzw. ein Somatoid) von $PbSO_4$. Die Kristalle zeigen {001}, {210} und {100} (Pfeile!)

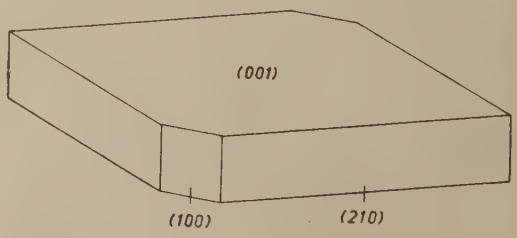


Abb. 8b. Parallelperspektivisches Bild eines $PbSO_4$-Kristalls

Einfluß der Temperatur. Da im allgemeinen die Löslichkeit des Niederschlags mit steigender Temperatur zunimmt, ist zu erwarten, daß die Kristallteilchen bei der Fällung um so größer sein werden, je höher die Temperatur ist. Tatsächlich werden die Kristallite mit wachsender Temperatur größer, allerdings wird der Niederschlag gleichzeitig wesentlich uneinheitlicher.

Einfluß der Mischungszeit. Der Erwartung entsprechend bilden sich bei rascher Vereinigung der Ausgangslösungen kleiner körnige Niederschläge aus als bei langsamem Zutropfen eines Reaktionspartners zum anderen. Bei kleiner Mischungszeit ist bereits zu Beginn der Fällung eine hohe Übersättigung vorhanden, so daß zunächst die Keimbildung gegenüber dem Wachstumsprozeß vorherrscht. Demgegenüber ergibt große Mischungszeit zu Anfang eine Fällung aus verdünnteren Lösungen: Es entstehen wenige Kristallkeime, die bei langsamer Erhöhung der Ionenkonzentration des zugesetzten Stoffes weiterwachsen. Zu einer extensiven Keimbildung dürfte es dann kaum mehr kommen. Die Abb. 9–11 zeigen photographische Aufnahmen von $PbSO_4$-Kristalliten, die bei verschiedenen Mischungszeiten gefällt wurden. Jedoch ist nicht nur eine Vergröberung des Korns, sondern auch eine Änderung der Morphologie erkennbar. Während bei kleinen Mischungszeiten Somatoide entstehen, kristallisieren bei geringerem Tempo des Mischens gut entwickelte Tafeln mit vorherrschendem {001} aus. Die Abb. 10 stellt charakteristische Übergangsbildungen dar, die offenbar zunächst als dendritische bis somatoide Körper gewachsen sind und in der Endphase des Fällungsprozesses zu kristallographisch begrenzten Individuen ergänzt wurden. Die Kristalle zeigen noch eine (h01)-Fläche [wahrscheinlich (101)]. Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei den Versuchen zur Fällung von Bariumsulfat gewonnen.

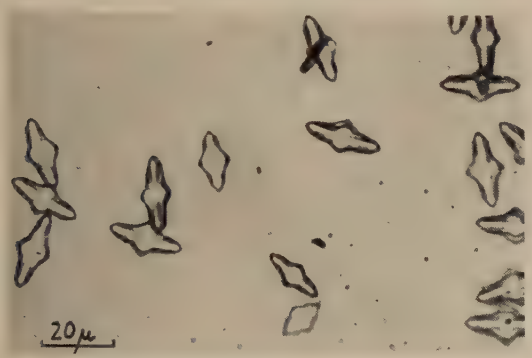


Abb. 9. Bleisulfat-Kristallite bei einer Mischungszeit von 1 sec

Abb. 10. Bleisulfat-Kristallite bei einer Mischungszeit von 2 min

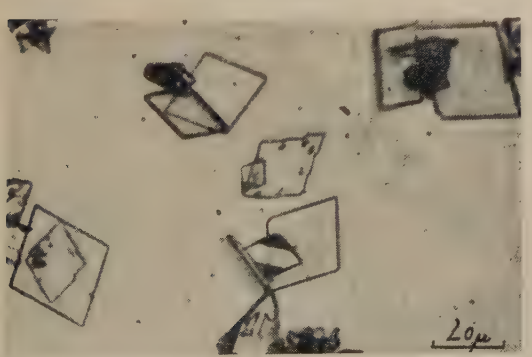


Abb. 11. Bleisulfat-Kristallite bei einer Mischungszeit von 15 min

Die Vorgeschichte der Ausgangslösungen. Bei der Fällung von Bariumsulfat konnte festgestellt werden, daß die mittlere Kristallitgröße unter Verwendung von *frisch* hergestellter $BaCl_2$-Lösung geringer war als jene, die mit einer gealterten Reagenslösung erhalten wurde. Zur genaueren Untersuchung dieses Effektes wurde die Absetzgeschwindigkeit (mg/min) bei der Bariumsulfat-Fällung durch Sedimentationsanalysen nach dem Verfahren von *Harmer* (5) gemessen. Ein an dem einen Waagebalken einer Analysenwaage befestigtes Uhrglas tauchte in die zu untersuchende, aufgeschlämmte Lösung ein. Die Geschwindigkeit der Sedimentation der sich über dem Uhrglas befindenden Kristallite wurde mit einer Stoppuhr ermittelt. Nachdem sich eine Menge von 50 mg (Gewicht in der Lösung) abgesetzt hatte, wurde der Versuch beendet. Bei der Messung wurde auf Temperaturkonstanz geachtet. Die Fällungskonzentration betrug 0,005 *M*. Vor Beginn der Analyse wurde der Niederschlag dispergiert. Die verwendeten äquivalenten $BaCl_2$-Lösungen waren während verschiedener Zeiten gealtert. Die Ergebnisse der Mes-

sungen sind in Abb. 12 graphisch dargestellt. Es ist ersichtlich, daß die Niederschläge, die aus frisch hergestellten Lösungen (0 Std. gealtert) erzielt wurden, wesentlich länger zur Sedimentation von 50 mg (Gewicht in der Lösung) benötigen als jene, die aus gealterten Lösungen (2 h bzw. 1 Woche) gefällt wurden. daß aus frischen Ausgangslösungen, die kurzzeitig erhitzt wurden, ebenfalls größere Fällungskristallite erzielt werden. Diese Effekte waren auch bei der Verwendung anderer Ausgangssubstanzen reproduzierbar. Bei der Fällung von Bleisulfat waren die Unterschiede weniger bedeutend. In diesem Zu-

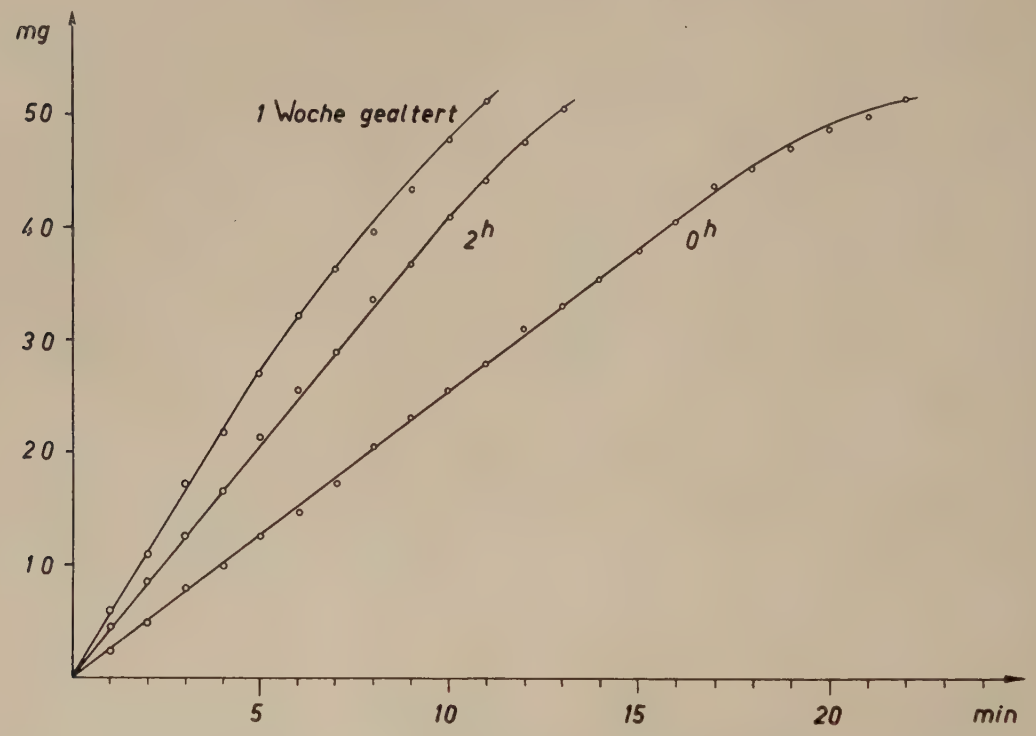


Abb. 12. Sedimentationsanalysen von $BaSO_4$-Fällungen aus verschieden gealterten Ausgangslösungen

Für die Deutung des Alterungseffektes ist es wichtig, daß Änderungen der Sedimentation in der gleichen Richtung auch durch Filtration der frischen Ausgangslösung durch feine Glasfritten oder noch besser durch Membranfilter erzeugt werden können (Abb. 13). Dieses Resultat weist darauf hin, daß die Korngrößenunterschiede der Kristallisate auf das Vorhandensein von Kristallisationszentren zurückzuführen sind, die beim Filtrieren vom Filter zurückgehalten werden bzw. sich beim längeren Stehen der Ausgangsreagenzien auflösen.

Wird das eingedampfte Filtrat wieder zur Herstellung einer frischen Lösung benutzt, so verhält sich diese wie die ungealterte und unfiltrierte Lösung. Wahrscheinlich wirken demnach $BaCl_2$-Kristallisate als Kerne, die aus irgendwelchen Gründen, z. B. durch Umhüllung mit Luftbläschen, für bestimmte Zeiträume stabil bleiben können. Diese Annahme wird durch die Beobachtung erhärtet, sammenhang ist die Untersuchung von *Schmid* und *Jetter* (21) bemerkenswert, die das Problem der Erzeugung von Kernen durch Ultraschall bei der Fällung von Bariumsulfat behandelten.

Einfluß von Zusätzen. Zunächst ist es möglich, Fällungsreaktionen durch Veränderungen des Lösungsmittels abzuwandeln. Dieses Problem wurde bereits von *Volmer* (25) kinetisch behandelt. Die mittlere Kristallitgröße kann durch Zusätze, die die Löslichkeit des Kristallisates herabsetzen, verringert werden. Die entsprechenden Versuche wurden von *Wolff* (27) durchgeführt. Die Untersuchungen *Wolff's* wurden neuerdings von *Hähnert* (8) wiederholt, insbesondere in quantitativer Richtung ausgebaut und auf die PbJ_2-Fällung ausgedehnt. Es wurde der Einfluß von drei verschiedenen Alkoholen (Methylalkohol, $DK = 31{,}2$ bei 20°C; Äthylalkohol, $DK = 25{,}8$ bei 20°C;

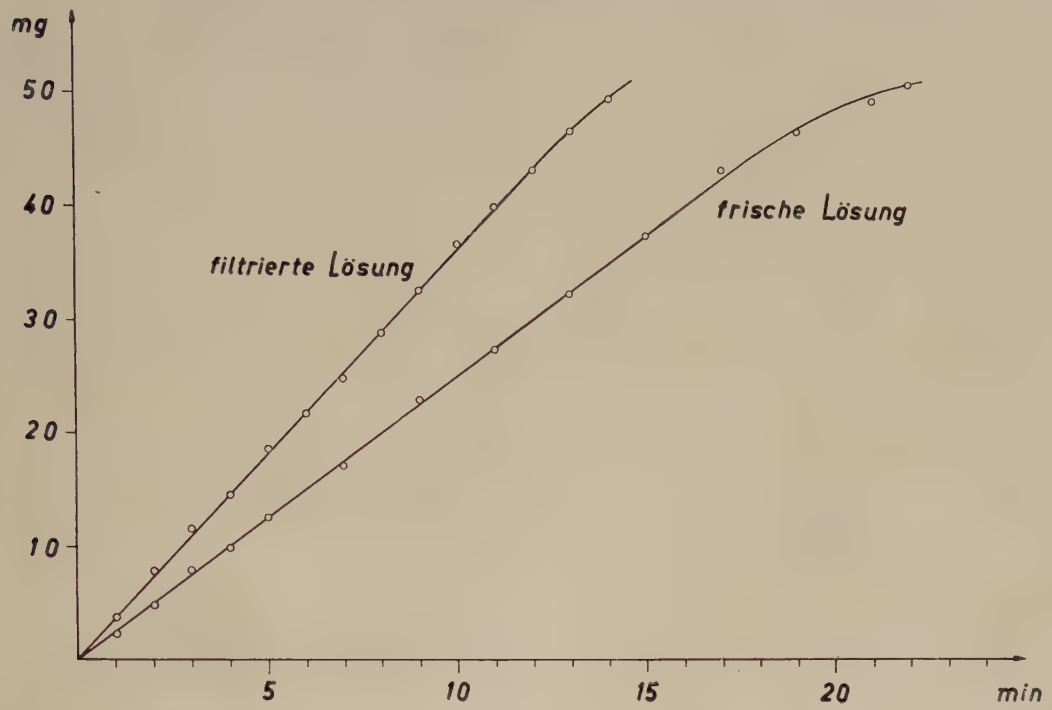


Abb. 13. Sedimentationsanalysen von $BaSO_4$-Fällungen aus frischer filtrierter und unfiltrierter Ausgangslösung

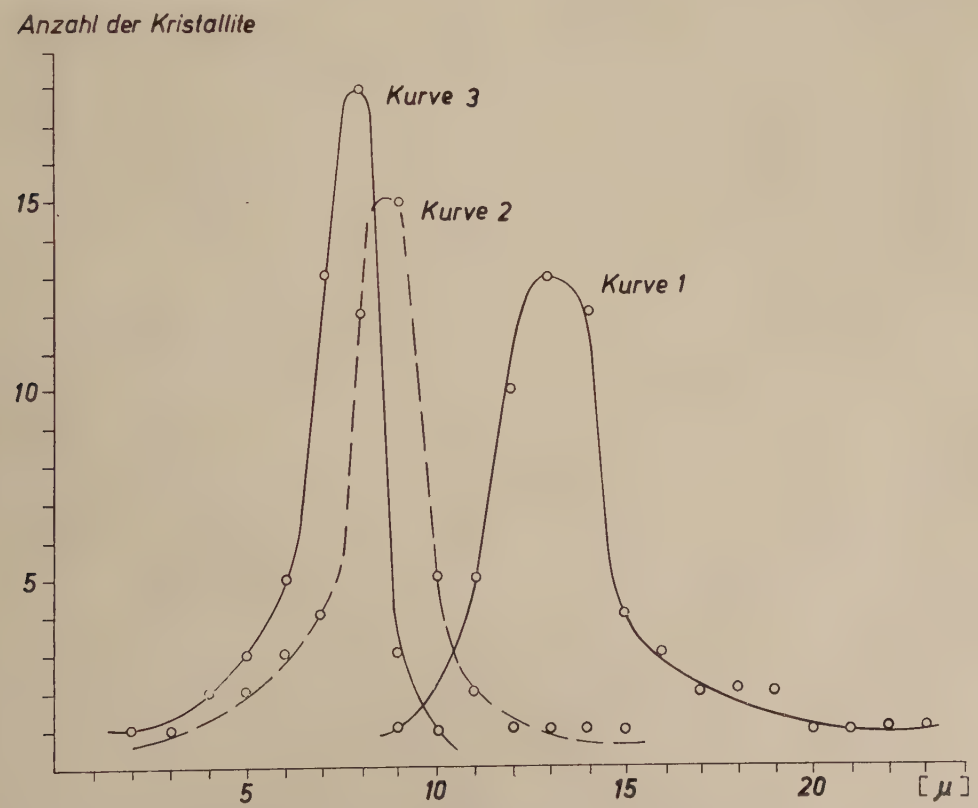


Abb. 14. Korngrößenverteilungskurven für PbJ_2-Fällungen mit 10% Alkoholzusatz. Kurve 1: Methylalkohol Kurve 2: Äthylalkohol, Kurve 3: *n*-Propylalkohol

n-Propylalkohol, *DK* = 22,2 bei 20°C) zu den wässerigen Ausgangslösungen untersucht.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Korngrößenverteilungskurven der Abb. 14 und 15 wiedergegeben. Es ist zu ersehen, daß sich bei gleicher Konzentration die mittlere Kristallitgröße der Niederschläge mit abnehmender *DK* des Lösungsmittels verringert (Abnahme der Löslichkeit des Kristallisats!). Außerdem sinkt die mittlere Kristallitgröße mit der Zunahme des Alkoholzusatzes.

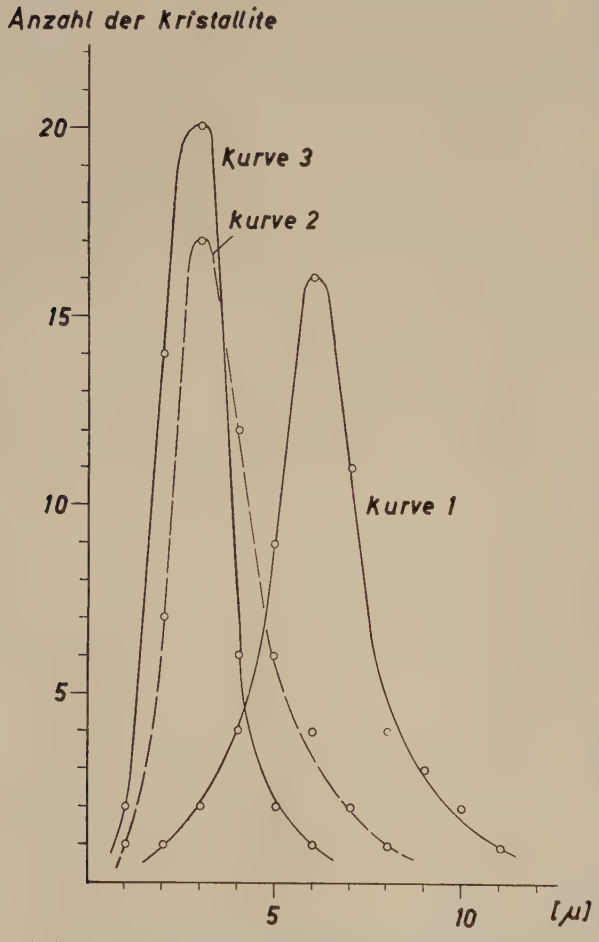


Abb. 15. Korngrößenverteilungskurven für PbJ_2-Fällungen mit 20% Alkoholzusatz. Vgl. Abb. 14

Im allgemeinen wesentlich komplizierter als der Einfluß des Lösungsmittels auf die Fällungsreaktionen liegt das Problem der Einwirkung von Lösungsgenossen, da hierbei eine ganze Reihe von Faktoren, wie Komplexbildung, Aktivität, Adsorption usw., miteinander konkurrierend eingreifen. Untersuchungen in dieser Richtung sind u. a. von *Lindsly* (18) oder *Forestier* und *Krêmer* (7) bekannt. *Lindsly* stellte fest, daß die Fällung von $BaSO_4$ bei Anwesenheit von Pikrinsäure wesentlich größere Kristalle lieferte als aus zusatzfreien Lösungen. Trachtändernde Wirkung fanden *Forestier* und *Krêmer* bei der Fällung von Gips unter dem Einfluß von Fremdkationen: Bei Erhöhung der Konzentration an Fremdkationen nimmt der prozentuale Anteil an tafelförmigen Gipskristalliten auf Kosten der nadelförmigen zu.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der mittleren Kristallitgröße vom Zusatz wurden Versuche an Bleisulfat-Fällungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt. Hierbei bedeutet „15 min gealtert", daß vor Einleitung der Fällung Zusatzagens und Bleinitratlösung 15 min miteinander in Berührung standen. Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß die mittlere Kristallitgröße unter dem Einfluß von Lösungsgenossen um 100–400% zunehmen kann. Diese Wirkung verstärkt sich bei Alterung der kombinierten Lösungen.

Tabelle 3

Zusätze	Kristallitgröße in μ 15 min gealtert	24 Std. gealtert
ohne	11	11
Kaliumpermanganat	18,75	18,75
Eisen-III-chlorid	28,1	36,5
Harnstoff	19,8	20,5
Thiosemicarbacid	20,8	—
Pikrinsäure	28,1	41,65
β-Naphthol	31,3	37,5
Naphtholgelb S	14,6	—
m-Kresol	14,5	25

Nach dem bisher Gesagten ist eine Deutung der Kornvergröberung durch Zusätze kaum durch Annahme eines Adsorptionseffektes bei der Keimbildung möglich, da im allgemeinen die Adsorption die Keimbildungshäufigkeit erhöht. Nach *Bliznakow* und *Kirkowa* (4) sinkt erst bei höheren Fremdstoffkonzentrationen die Keimzahl stärker ab; sie kann dann allerdings auch kleiner werden als die Keimzahl bei reiner Lösung. Auch die linearen Verschiebungsgeschwindigkeiten nehmen in den meisten Fällen bei Adsorption ab, und nur beim Einbau von Beimischungen in das Kristallitgitter ist mit einer Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeiten zu rechnen.

Es darf daher angenommen werden, daß es sich bei dem Effekt der Kornvergröberung durch Lösungsgenossen vorwiegend um eine Erhöhung der Löslichkeit handelt. Es ist bekannt, daß sich die Löslichkeit eines Salzes

Abb. 16. Skelett- und Kristallmischkörper von $PbSO_4$ bei 0,01 *M* Ausgangslösung und 0,005 *M* Pikrinsäure; 24 h gealtert

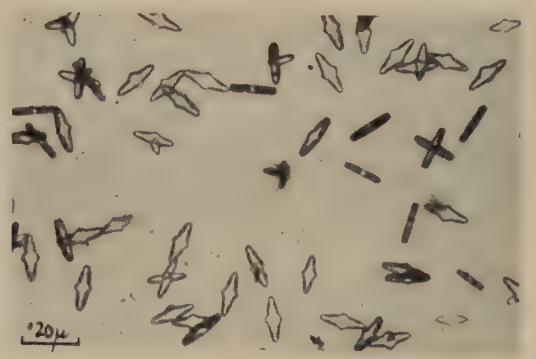


Abb. 17. Somatoide von $PbSO_4$ bei 0,01 *M* Ausgangslösung und 0,005 *M* Naphtholgelb; 15 min gealtert

Abb. 18. Somatoide von $PbSO_4$ bei 0,01 *M* Ausgangslösung und 0,005 *M* $KMnO_4$; 15 min gealtert

Abb. 19. Somatoide von $PbSO_4$ bei 0,01 *M* Ausgangslösung und 0,005 *M* $FeCl_3$; 24 h gealtert

bei Zusatz von anderen Verbindungen zur Lösung in den meisten Fällen ein wenig erhöht, da ja stets elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Ionen in Lösung auftreten. Dabei ist es noch nicht einmal nötig, unbedingt eine Komplexbildung – jedenfalls für geringe Löslichkeitserhöhungen – vorauszusetzen. Selbstverständlich ist gerade bei Bildung von Komplexen in der Lösung ein erhebliches Ansteigen der Löslichkeit zu erwarten. Andererseits ist die Verminderung der Löslichkeit durch gelöste Fremdstoffe, die mit der zu fällenden Kristallart ein Ion gemeinsam haben, geläufig und wird häufig zur Erzielung von Fällungen in der Praxis ausgenutzt [vgl. hierzu etwa (20)!].

Die morphologischen Veränderungen der $PbSO_4$-Kristallisate durch die Fremdstoffe sind wenig ausgeprägt. Geht man von der gleichen Ausgangslösung mit 0,01 *M* aus, so zeigen sich bei Zusatz von 0,005 *M* Pikrinsäure, Harnstoff, *m*-Kresol oder Thiosemicarbacid Mischbildungen von Skeletten und Kristallformen, wie sie bereits auf S. 41 (Abb. 10) erwähnt wurden (Abb. 16). Bei Zusatz von β-Naphthol bzw. Naphtholgelb *S* treten Somatoide auf, die stark nach der *b*-Achse gestreckt sind (Abb. 17). Zum Teil liegen die Somatoide auf ihren Schmalseiten auf. In Abb. 18 sind ähnliche Somatoide, die jedoch deutlich in der Richtung [001] verbreitert erscheinen. Ähnliches konnte auch bei der Zumischung von $FeCl_3$-Lösung beobachtet werden (Abb. 19).

Auffallend sind die Änderungen, die bei der PbJ_2-Fällung mit Zusätzen von Thio-

Abb. 20. „Sterne" von PbJ_2 bei 0,007 *M* Ausgangslösung und 0,01 *M* Thiosemicarbacid

semicarbacid festgestellt werden konnten. Während aus reinen Lösungen gut ausgebildete hexagonale Tafeln ausfallen, bilden sich – wie Abb. 20 zeigt – beim Vorhandensein von Thiosemicarbacid drei- oder sechsstrahlige „Sterne". Die Identität der Kristallite mit PbJ_2 wurde röntgenographisch nachgewiesen.

Zusammenfassung

Die kinetische Theorie der Fällungskristallisationen stützt sich auf zwei konkurrierende Prozesse: Keimbildung und Kristallwachstum. Der Mechanismus dieser beiden Elementarvorgänge, ebenso wie ihre Beeinflussung durch gelöste Fremdstoffe, wird unter vereinfachenden Voraussetzungen entwickelt.

Experimente an Modellfällungen ($BaSO_4$, $PbSO_4$, PbJ_2) führten zu folgenden Resultaten:

1. Zunahme der Konzentration der Initiallösungen bewirkt eine Verfeinerung des Endproduktes, womit der morphogene Übergang von ideal ausgebildeten Kristalliten über somatoide bis zu dendritisch-skelettartigen Bildungen parallel geht.

2. Mit der Kornvergröberung durch Temperaturerhöhung verändert sich gleichzeitig die Korngrößenverteilung des Kristallisates unter Bildung eines weniger homodispersen Produktes.

3. Die Geschwindigkeit, mit der die Ausgangslösungen zueinander addiert werden, stellt einen wesentlichen Faktor für das Gefüge der Niederschläge dar. Langsames Mischen führt zu größeren Kristalliten und regelmäßigeren Wachstumskörpern.

4. Während sich frisch hergestellte Lösungen als ausgesprochen keimreich erwiesen, verlieren die Lösungen beim Altern diese Eigenschaft. Der Prozeß des Alterns wird durch Temperaturerhöhungen beschleunigt.

5. Die experimentell bestimmten Korngrößenverteilungskurven bei der PbJ_2-Fällung aus wässerigen Lösungen mit verschiedenen Alkohol-Zusätzen zeigten eine deutliche Kornverfeinerung, die bei Erhöhung der Alkoholkonzentration (Herabsetzung der Löslichkeit des Kristallisats) zunimmt.

6. Im Gegensatz hierzu führten Zusätze von Fremdstoffen zu einer Vergröberung des Niederschlages. Es wird angenommen, daß dieser Effekt auf ein Ansteigen der Löslichkeit (z. T. unter Komplexbildung) zurückzuführen ist. Zum Teil traten beim Fällen mit Beimischungen charakteristische morphogene Veränderungen der Kristallite auf.

Schrifttum

1) *Bliznakow, G.*, Einfluß der Adsorption auf die Gleichgewichtsform und die Keimbildungsarbeit von Kristallen. Bull. Acad. bulgare Sciences. Sér. phys. **3**, 23–41 (1952). – Comptes Rendus Acad. bulgare Sciences **6**, 13–16 (1953).

2) *Bliznakow, G.*, Einige Fälle des Adsorptionseinflusses bei der Kristallisierung auf Unterlagen. Einfluß der Adsorption auf die orientierte Kristallisation (Epitaxie). Bull. Acad. bulgare Sci. Sér. phys. **6**, 301 bis 316 (1956).

3) *Bliznakow, G.*, Die Kristallform und die Adsorption fremder Beimischungen. Fortschr. Min. **36** (1958).

4) *Bliznakow, G.* und *E. Kirkowa*, Der Einfluß der Adsorption auf das Kristallwachstum. Z. phys. Chem. **206**, 271–280 (1957).

5) *Calbeck, J. H.* and *H. R. Harmer*, Particle size and distribution by sedimentation method. Ind. Eng. Chem. **19**, 58 (1927).

6) *Christiansen, J. A.* and *A. E. Nielsen*, On the kinetics of formation of precipitates of sparingly soluble salts. Acta chem. Scand. **5**, 673 u. 676 (1951).

7) *Forestier, H.* et *G. Krémer*, Influence des cations étrangers en solution sur le faciès cristallin du gypse précipité. C. R. **234**, 941–943 (1952).

8) *Hähnert, M.*, Die Abhängigkeit der Korngröße und Morphologie der Niederschläge von den Fällungsbedingungen. Diplom-Arb. der Humboldt-Univ. Berlin (1958).

9) *Huber, K.*, Studien über Somatoide. I. II. III. Helv. Chim. Acta **18**, 858–891; 1316–1326; 1327–1335 (1935).

10) *Huber, K.*, Vizinalen und Somatoide. Z. Krist. A **99**, 453–465 (1938).

11) *Jensen, A. T.*, Über die Ausscheidung von CaF_2 aus übersättigten Lösungen. Z. phys. Chem. A **180**, 93 (1937).

12) *Kleber, W.*, Bemerkungen zum Problem der Bildung von Kristallskeletten. N. Jb. Min. A Mh. 106 bis 127 (1943).

13) *Kleber, W.*, Über flächenspezifische Adsorption und Solvatation. Z. phys. Chem. **206**, 327–338 (1957).

14) *Kleber, W.*, Zur Adsorptionstheorie der Exomorphose. Z. Krist. **109**, 115–128 (1957).

15) *Kleber, W.*, Über Adsorption und Epitaxie. Fortschr. Min. **36**, 38–51 (1958).

16) *Knacke, O.* und *I. N. Stranski*, Kristalltracht und Adsorption. Z. Elektrochem. **60**, 816–822 (1956).

17) *La Mer, V. K.* and *R. H. Dinegar*, The limiting degrees of supersaturation of the sparingly soluble sulfates. J. Amer. Chem. Soc. **73**, 380 (1951).

18) *Lindsly, C. H.*, Determination of sulfur in rubber compounds. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **8**, 176 (1936).

19) *Papapetrou, A.*, Untersuchungen über dendritisches Wachstum von Kristallen. Z. Krist. A **92**, 89 bis 130 (1935).

20) *Pauling, L.*, Chemie. Eine Einführung. 396ff. (Weinheim 1956).

21) *Schmid, G.* und *A. Jetter*, Die Herstellung von Impfkernen und Keimen für Fällungsreaktionen mit Ultraschall. Z. Elektrochem. **56**, 760–767 (1952).

22) *Stranski, I. N.*, Propriétés de surfaces des cristaux. Bull. Soc. franç. Minér. Crist. **79**, 360–382 (1956).

23) *Turnbull, D.*, The kinetics of precipitation of $BaSO_4$ from aqueous solution. Acta Met. **1**, 684 (1953).

24) *Verma, A. R.*, Crystal growth and dislocations. S. 19 (London 1953).

25) *Volmer, M.*, Kinetik der Phasenbildung. 209 bis 213 (Dresden und Leipzig 1939).

26) *von Weimarn, P. P.*, Die Allgemeinheit des Kolloidzustandes (Dresden 1925).

27) *Wolff, K.*, Bariumsulfatfällungsreihen. Diplomarbeit der TH Berlin.

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität****. Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

The Effect of Temperature on Sedimentation Volume of Pigment Suspensions

By Leopold Dintenfass (Sydney))*

(Received December 22, 1958)

An investigation of sedimentation of pigment suspensions in simple (Newtonian) liquids was carried out. The here reported study describes the effect of temperature and of viscosity of the liquid phase on the sedimentation volumes of concentrated pigment suspensions.

Determination of the effect of temperature on values of sedimentation volumes of pigment suspensions required, firstly, an understanding of the effect of medium's viscosity on the sedimentation volume of suspension, while all the other parameters, e. g. adsorption, dispersion, were kept constant. It was observed that sedimentation volumes, F, were increasing with an increase in the viscosity of the liquid phase.

A concept of *reduced* sedimentation volume, F_r, was developed; in this concept the values of sedimentation volumes of suspensions in liquids of any viscosity were reduced to the values corresponding to a liquid phase of viscosity equal one centistoke, such a liquid phase being accepted as a reference level.

The following empirical equation was utilized in this conversion:

$$F_r = F\,(1 + 0.59 \log \beta_r)^{-\log \eta_v}$$

where: F is the experimentally defined sedimentation volume,

F_r is the reduced sedimentation volume,

β_r is the degree of flocculation, $\beta_r = F_r/F_\infty$, F_∞ being the sedimentation volume of a pigment suspension of the same composition as the investigated suspension, but at absolute pigment dispersion (deflocculation) (1),

η_v is the viscosity of the liquid phase in centistokes.

The above equation is solved by the method of successive approximations. Using the above equation it was found possible to compare sedimentation volumes of various suspensions in differing liquids and at differing temperatures.

Following observations were made:

1. Sedimentation volumes of dispersed (deflocculated) pigment suspensions were not affected by temperature changes.

2. Sedimentation volumes of flocculated pigment suspensions were affected by temperature, namely, the value of sedimentation volume was *increasing* when the temperature was *increasing*.

3. The latter effect was more pronounced in highly flocculated pigment suspensions.

4. When a suspension was undergoing settling at higher temperature and after a time period, a constant volume of sediment was formed, the subsequent cooling was not reducing the volume of this sediment. To reduce the volume of this sediment to an equilibrium level corresponding to the respective temperature, it was found necessary to give the container (glass tube) a light tap. This effect of "heating—settling—cooling—tapping" could be reproduced on one and the same sample a number of times.

5. The equilibrium relationship, existing between the *reduced* values of sedimentation volumes, F_r, and temperature is illustrated in a first approximation by the following equation, in the limits 20°C–60°C:

$$F_r'' = F_r' [(1 + k(t'' - t') \cdot \log \beta_r]$$

where F_r'' and F_r' are sedimentation volumes at temperature t'' and t', respectively; k is a coefficient, equal in most cases to 0.03.

6. This relationship could be considered as analogous to the behaviour of gases, which volume, viscosity and conductivity increases with an increase of temperature (2), and could, therefore, be expressed by an analogy to the gas-equation:

$$\frac{F''}{F'} = \left(\frac{T''}{T'}\right)^{k'}$$

where F'' and F' are sedimentation volumes corresponding to the absolute temperatures T'' and T', respectively; k' is a coefficient related to β_r.

An increase of sedimentation volumes at increased temperatures was observed indirectly by *Bondy* (3) and *Voet* (4) in their studies on conductivity of suspensions.

In respect to the "heating: high-F-cooling : high F-tapping : low F" effect, the here described results, and the authors' (5) former observations on viscosity and thixotropy of suspensions, suggest that the described effect differs markedly from the thermopectic phenomena observed by *Katsurai* and *Inouye* (6).

References

1) *Dintenfass, L.*, Chem. and Ind. **1957**, 141.
2) *Novikov, I. I.*, Soviet J. Atomic Energy **2**, 573 (1957).
3) *Bondi, A.*, Proc. 2nd Intern. Congress Rheology **1954**, 274.
4) *Voet, A.*, J. Phys. Chem. **61**, 301 (1957).
5) *Dintenfass, L.*, J. Appl. Chem. **8**, 349 (1958).
6) *Katsurai, T.* and *Katsuya Inouye*, Kolloid-Z. **142**, 162 (1955).

*) Present address: Taubmans Industries Ltd., St. Peters, N.S.W., Australia.

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Beprechung vorbehalten)

Batzer, H.-Stuttgart: **Einführung in die makromolekulare Chemie.** XI, 223 Seiten mit 30 Abbildungen (Heidelberg 1958, Dr. Alfred Hüthig Verlag). Preis: geb. DM 19.80.

Gnamm, H.-Stuttgart und *W. Sommer*-Frankfurt/Main: **Lösungsmittel und Weichmachungsmittel.** 7. Auflage. XXVI, 871 Seiten mit 183 Tabellen und 85 Abbildungen (Stuttgart 1958, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft). Preis: geb. DM 98.—.

Physikalische Abhandlungen aus der Sowjetunion, Band 12: **Theorie der Felder und Elementarteilchen, Folge 1.** 126 Seiten mit 3 Abbildungen (Leipzig 1958, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig). Preis: kart. DM 18.—.

Referate

2. Grundwissenschaften

b) Physikalische Chemie

Lautout, M.* u. *M. Magat* (Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris, Frankreich). **Ein Beitrag zur Thermodynamik von Copolymeren in Lösung. I. Löslichkeit von Copolymeren. (Z. physik. Chem. N.F. **16**, 292–301, 1958.)

Es wird über eine theoretische Behandlung der thermodynamischen Eigenschaften von Copolymeren in Lösung berichtet. Solche Lösungen werden approximativ als reguläre Lösungen aufgefaßt, bei denen die Mischungswärme sich nach der Beziehung von *Scatchard-Hildebrand* berechnen läßt. Die Mischungsentropie wird aus den von *Flory* und *Huggins* für Lösungen von Homopolymeren aufgestellten Gleichungen ermittelt. Für statistische, Pfropf- und Blockcopolymere wird der Löslichkeitskoeffizient in Abhängigkeit von der Zusammensetzung angegeben. Es zeigt sich hierbei, daß gewisse Zusammensetzungen denkbar sind, die aus thermodynamischen Gründen in jeglichen Lösungsmitteln unlöslich sind. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Rice, S. A.* (Dept. of Chem. u. Inst. for the Study of Metals, Univ. of Chicago, Chicago 37, Illinois, USA.) u. *A. Wada* (Dept. of Chem., Ochanomizu University, Bunkyo-ku, Tokio, Japan). **Über ein Modell des Helix-Knäuel-Übergangs in Makromolekülen II. (J. Chem. Phys. **29**, 233–234, 1958.)

Die thermische Denaturierung von Desoxyribonukleinsäure wird als Modellfall für den Übergang einer Helix-Konfiguration in eine Knäuel-Konfiguration in der Terminologie der statistischen Mechanik interpretiert. Die Helix-Wendel wird durch eine Leiter, die um ihre mittlere Längsachse verdrillt ist, versinnbildlicht. Die Sprossen der Leiter repräsentieren die Wasserstoffbrücken. Von den Ergebnissen, zu denen die Verfasser gelangen, wird besonders hervorgehoben, daß die durch die thermische Denaturierung aufgesprengten Wasserstoffbindungen längs des Polymeren statistisch verteilt sein sollen. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Hirai, N.* u. *H. Eyring* (Dept. of Chem., Univ. of Utah, Salt Lake City, Uh. USA). **Volumenviskosität von Flüssigkeiten. (J. Appl. Phys. **29**, 810–816, 1958.)

Der Mechanismus der Volumenviskosität ist bei assoziierten (Wasser) und bei nichtassoziierten Flüssigkeiten (Schwefelkohlenstoff, Benzol) wesentlich voneinander verschieden. Von dem Standpunkt der „Theorie der Geschwindigkeitsreaktionen" (rate process theory) von *Glasstone, Laidler* und *Eyring* und mit Hilfe der Löchertheorie der Flüssigkeiten wird eine neue Hypothese zur Erklärung der Volumenviskosität vorgeschlagen. Dieser neue Mechanismus vermag die Temperatur- und Druckabhängigkeit der akustischen Absorption von assoziierten Flüssigkeiten und von sehr viskosen nicht assoziierten Flüssigkeiten zu erklären, wie durch Vergleiche mit aus der Literatur bekannten Meßwerten verschiedener Autoren hervorgeht.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

Atherton, N. M., H. W. Melville* u. *D. H. Whiffen* (Chem. Dept., Univ. of Birmingham, Birmingham, Großbritannien). **Eine Abschätzung der in polymeren Gelen eingeschlossenen freien Radikale mit Hilfe der Elektronenspin-Resonanzspektroskopie. (Trans. Far. Soc. **54**, 1300–1303, 1958.)

Elektronenspin-Resonanzspektren von freien Radikalen, die in dem dreidimensionalen Netzwerk eines Kopolymerisats von Methylmethacrylat und Glykoldimethacrylat eingeschlossen waren, sind mit einem Spektrometer beobachtet worden, dessen Arbeitsweise in einer später erscheinenden Veröffentlichung noch ausführlich beschrieben werden wird. Die Variation der Radikalkonzentration mit der Mischpolymerisat-Konzentration und der Zeit ist bei 23° C und bei 0° C für die photochemisch gestartete Reaktion gemessen worden.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

Andrussow, L.* (Paris, Frankreich). **Viskosität von Elektrolytlösungen. (Z. Elektrochem. **62**, 608 bis 615, 1958.)

An ausgewählten Beispielen wird eine theoretische Behandlung der Viskosität von Polyelektrolyten in Lösung besprochen. An Stelle der in der Reihenentwicklung der Viskositätszahl nach der Konzentration üblichen Koeffizienten werden Exponenten eingeführt und die Vorteile der mathematischen Behandlung erläutert, die besonders bei Systemen, welche Minima, Maxima, positive und negative Konzentrationsabhängigkeiten aufweisen, klar zu Tage treten. Eine zweckmäßige Wahl der Bezugskonzentration für mittlere Exponenten gestattet, größere Konzentrations- und Temperaturbereiche zu erfassen. Die systematische Betrachtung der Viskosität, Diffusion und Wärmeleitfähigkeit von Gemischen wird anhand von Modellen diskutiert. Die Schnittpunkte der Exponenten-Kurven mit der Abszisse entsprechen dem jeweiligen Maximum der Koeffizienten, ihre Lage ist bei der Viskosität eine andere als bei der Wärmeleitfähigkeit. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Lenz, F.* u. *W. Scheffels* (Inst. für Elektronenmikroskopie, Düsseldorf und Inst. für Elektronenoptik und Feinmechanik der Technischen Hochschule, Aachen). **Das Zusammenwirken von Phasen- und Amplitudenkontrast in der elektronenmikroskopischen Abbildung. (Z. Naturforschg. **13a**, 226 bis 230, 1958.)

Mit Hilfe der *Kirchhoff*schen Formel wird für eine Reihe von Objektmodellen mit vorgegebenen örtlichen Verteilungen des Streuabsorptionskoeffizienten und des Brechungsindex für Elektronen die Abhängigkeit des Kontrastes in der elektronenmikroskopischen Abbildung von der Schärfe der Fokussierung berechnet. Die gefundene Abhängigkeit des Kontrastes vom Abstand zwischen Fokussierungsebene und Objektebene ist in guter qualitativer Übereinstimmung mit den Bildkontrasten, die an einer Reihe von bei verschiedener Defokussierung aufgenommenen Bildern beobachtet wurden. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Kurata, M.* u. *H. Yamakawa* (Dept. of Industr. Chem. und Dept. of Text. Chem., Kyoto Univ., Kyoto, Japan). **Theorie verdünnter Polymerlösungen. II. Osmotischer Druck und Reibungseigenschaften. (J. Chem. Phys. **29**, 311–325, 1958.)

Der zweite osmotische Virialkoeffizient von flexiblen Makromolekülen wird bei gleichzeitiger Approximierung des Mediums als Kontinuum auf der Basis des Perlschnurmodells berechnet. Inner- und intramolekulare Wechselwirkungen, sowie der Effekt des ausgeschlossenen Volumens werden in die Berechnung einbezogen. Die Resultate zeigen, daß die intramolekularen Wechselwirkungen einen merklichen Einfluß auf die Molekulargewichtsabhängigkeit des zweiten Virialkoeffizienten haben. Die theoretische Behandlung der intrinsic viscosity und des Reibungskoeffizienten, die nach dem Schema von *Kirkwood* und *Riseman* weiterentwickelt worden ist, führt zu dem Ergebnis, daß, wenn α der lineare Expansionsfaktor des polymeren Knäuels ist, $[\eta]$ asymptotisch proportional α^2 für den frei durchspülten Knäuel und proportional $\alpha^{2,43}$ für den undurchlässigen Knäuel ist. Dies deutet darauf hin, daß selbst für den Grenzfall des undurchspülten Knäuels der hydrodynamische Radius nicht proportional dem statistischen Radius ist. Zum Schluß wurden experimentelle Daten mit der neuen Theorie verglichen (Polystyrol in Cyclohexan). Die Ergebnisse beweisen, daß die Theorie die Strukturverhältnisse der Makromoleküle gut wiedergeben kann. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Bergeon, R.* (Lab. des Hautes Pressions, Centre Nat. de Recherche Scientifique, Bellevue, S.-et-O., Frankreich). **Einfluß der Auflösung von Quecksilber bei Bestimmungen der Zustandsgleichung komprimierter Gase nach der Methode der inneren Erhitzung (Methode *Saurel*). (J. Rech. Centre nat. Rech. sci. **1956**, 371–373, Nr. 37, Dezember.)

Es wurde versucht, die Größe des systematischen Fehlers abzuschätzen, der bei piezometrischer Aufnahme des Druckvolumen-Temperatur-Diagrammes komprimierter Gase nach der Methode von *Saurel* (J. Rech. C. N. R. S. **6**, 386–392, 1955) bei hohen Temperaturwerten durch die Löslichkeit des als Sperrflüssigkeit verwendeten Quecksilbers entsteht. Die theoretische Diskussion der einzelnen Fehlerquellen, die in der Hauptsache durch die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Molekeln des Quecksilbers und des untersuchten Gases bzw. den in der Meßapparatur auftretenden Thermodiffusionseffekt bedingt sind, führt zu entsprechenden Korrekturgrößen, aus denen sich unter Verwendung eines von *Jepson* und *Rowlinson* (J. chem. Phys. **23**, 1599–1601, 1955) angegebenen Ausdruckes die notwendigen relativen Korrekturen für den Druck berechnen lassen. Für 300° K liegt ihr Wert bei -10^{-4}, wenn Stickstoff als Meßgas dient. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Bennett, C. O. (Purdue Univ., West Lafayette, Ind., USA). **Diffusion in binären Mischungen.** (Chem. Engg. Sci. **9**, 45–51, 1958.)

Die Wirkung der Beweglichkeiten von zwei ineinanderdiffundierenden, nichtionisierten Komponenten auf den gewöhnlichen Diffusionskoeffizienten wird durch direkte Anwendung der Gleichungen der irreversiblen Thermodynamik gemäß den Überlegungen von *De Groot* berechnet. Die Form der Endgleichungen für den Diffusionskoeffizienten zeigt, daß dieses Ergebnis nicht so gut mit dem Experiment übereinstimmt wie die Betrachtung der Wirkung der verschiedenen Beweglichkeiten gemäß den Vorschlägen von *Darken* und anderen. Es wird eine Untersuchung mitgeteilt, die zeigt, daß ein binärer Diffusionskoeffizient am besten aus den gemessenen Diffusionsgeschwindigkeiten radioaktiver Indikatoren durch die Gleichungen von *Darken* berechnet werden kann.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fujita, H.* (Phys. Chem. Lab., Dept. of Fisheries, Univ. of Kyoto, Maizuru, Japan). **Die Theorie der Sedimentationsanalyse. (Chem. Rev. **58**, 715–806, 1958.)

Eingehende Übersichtsarbeit, die in drei Hauptteile aufgegliedert ist.

I. Gleichgewicht zwischen Sedimentation und Diffusion;
II. Sedimentationsgeschwindigkeit;
III. Theorie der Sedimentationsprozesse in der Ultrazentrifuge.

33 Literaturhinweise.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Melhus, B. J.* u. *S. G. Terjesen* (Techn. Univ. of Norway, Chem. Engg. Lab., Trondheim, Norwegen). **Grenzflächenwiderstand, Adsorption und Grenzflächenspannung bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion. (Chem. Engg. Sci. **7**, 83–88, 1957.)

Die von *Lindland* u. *Terjesen* (Chem. Engg. Sci. **5**, 1, 1956) vorgeschlagene Theorie für den Grenzflächenwiderstand bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion, die auf der Proportionalität zwischen Grenzflächenwiderstand und dem von oberflächenaktiven Molekülen besetzten Anteil der Grenzfläche beruht, führt zu einer Adsorptionsisotherme, die mit solchen Werten der Grenzflächenspannung verglichen wurde, die aus Messungen der Deformation fallender Tropfen erhalten wurden. Obwohl keine allgemeine Beziehung zwischen Grenzflächenspannung und Tropfendeformation gefunden wurde, läßt sich mit Hilfe der thermodynamischen Gleichung von *Gibbs* zeigen, daß die Ergebnisse zu einem wirksamen Querschnitt von 39 Å^2 je Molekül Natriumoleyl-p-anisidinsulfonat führen, das an der Grenzfläche Wasser/Tetrachlorkohlenstoff adsorbiert ist. Dieser Wert ist von der erwarteten Größenordnung. Die Ergebnisse von *Garner* u. *Hale* (Chem. Engg. Sci. **2**, 157, 1953) mit *Teepol* als oberflächenaktivem Stoff sind mit der Theorie in guter Übereinstimmung. Es wird vermutet, daß Grenzflächenwiderstand und Grenzflächenspannung

zwei verschiedene Auswirkungen der Adsorption sind, zwischen denen keine Beziehungen außer der Tatsache bestehen, daß beide Funktionen der Adsorption sind. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Peller, L.* (Frick Chemical Lab., Princeton Univ., Princeton, N. J. u. Dept. of Chem. Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Sedimentation in Vielkomponenten-Systemen. (J. Chem. Phys. **29**, 415–420, 1958.)

Der Formalismus der irreversiblen Thermodynamik wird dazu benutzt, Ausdrücke für die Sedimentationskoeffizienten in Vielkomponentensystemen in Abhängigkeit von experimentell zugänglichen Größen zu erhalten. Es werden eine Reihe von Gleichungen angegeben, die für bestimmte Grenzfälle zutreffend sein sollen und experimentell kontrolliert werden können. Die Bestimmung der Hydratation von Makromolekülen durch Sedimentationsmethoden wird geprüft.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

Dolgoplosk, B. A.* und *E. I. Tiniakova* (Inst. of Macromolecular Compounds, Acad. of Sci. of the U.S.S.R., Leningrad, Rußland). **Redox-Systeme bei der Startung von Radikalprozessen und der Mechanismus ihrer Wirkungsweise. (J. Polymer Sci. **30**, 315–330, 1958.)

Die folgenden Redoxsysteme, die zur Initiierung von Radikalreaktionen geeignet sind, werden diskutiert: 1. Mechanismus der Wirkung reversibler Systeme, die Dienole und Salze von Metallen mit veränderlicher Wertigkeitsstufe einschließen, sowie der Mechanismus der Zersetzung von Hydroperoxyden durch die Einwirkung von Metallsalzen mit veränderlicher Wertigkeit in ihren höheren Oxydationszuständen. 2. Wirkungsmechanismus und Wirksamkeit von Systemen, die Wasserstoffperoxyd, Hydrochinon und Sulfit enthalten. 3. Wirkungsmechanismus von Systemen, die Diazoaminoverbindungen enthalten, und von „Polyamin"-Systemen. 4. Durch Einwirkung von Redox-Systemen auf ungesättigte Polymere entstandene Vernetzungsvorgänge und deren Übergang zu Abbauprozessen in Gegenwart von Sauerstoff.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

Gregor, H. P.* u. *D. M. Wetstone* (Dept. of the Polytechnic Inst. of Brooklyn, N. Y., USA). **Ionenselektive Membranen. IV. Spezifischer Transport durch Sulfonat- und Carboxylatmembranen im Kupfer (II)-Kalium-System. (Z. Elektrochem. **62**, 274 bis 278, 1958.)

Spezifisch auf Ionen wirkende Sulfonat- und Carboxylatmembranen, die aus den Lösungen eines Polyelektrolyten und eines hydrophoben Polymeren hergestellt wurden, sind auf ihre Durchlässigkeit und Selektivität für verschiedene Kationen untersucht worden. Durch Messung zusätzlich aufgetretener Ionenpotentiale für das Kalzium-Kaliumsystem bei verschiedenen Durchflußgeschwindigkeiten konnte nachgewiesen werden, daß vorzugsweise Kalziumionen durch die Membran wandern. Für das Kupfer-Kaliumsystem zeigt sich die selektive Wirkung in der doppelt so starken Konzentrierung von Kupfer (II) im Vergleich zu Kalzium. Das Konzentrationspotential für Cu^{++}-Salze mit Sulfonatmembranen ergab normale Werte, für Carboxylatfilme aber wurden Potentiale gemessen, die einer freien Diffusion der Salze entsprachen.

Gedeutet wurden die Effekte auf Grund der verschiedenartigen Bindung von Cu^{++}- und Ca^{++}-Salzen an die Carboxylatmembranen. Zu starke Bindung führt zu entsprechend geringer Beweglichkeit des Ions, hat die Entladung der Membranen, die Erniedrigung des *Donnan*potentials und die Erhöhung der Anionenkonzentration zur Folge.
H. Barthel (Frankfurt a. M.)

Allan, A. J. G.* (E. I. Du Pont de Nemours Co., Inc., Bush House, Aldwych, London W. C. 2, Großbritannien). **Die Wilhelmysche Plattenmethode und die Youngsche Gleichung. (J. Coll. Sci. **13**, 273–274, 1958.)

Es wird eine kritische Betrachtung der *Wilhelmy*schen Plattenmethode zur Bestimmung der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit gegeben, die in einer Arbeit von *Bikerman* über die *Young*-Gleichung zur Unterstützung seiner Behauptung herangezogen worden war. Die abgeleitete Formel zur Berechnung des Zugs, der auf die eingetauchte Platte ausgeübt wird, zeigt, daß die *Wilhelmy*sche Plattenmethode nur beschränkt gültige Ergebnisse liefert. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Francis, W. E.* (Gas Council, Midlands Res. Station, Wharf Lane, Solihull, Warks, Großbritannien). **Viskositätsgleichungen für Gasgemische. (Trans. Far. Soc. **54**, 1492–1497, 1958.)

Eine vereinfachte Beziehung zwischen der Viskosität eines Gasgemisches und den Viskositäten der einzelnen Komponenten wird aus Gleichungen der strengen kinetischen Theorie abgeleitet. Die neue Beziehung genügt den bekannten experimentellen Daten mit einer Genauigkeit von etwa $\pm$ 2% und kann auch auf Gemische angewendet werden, die eine polare Komponente enthalten. Die Gleichung wurde an einer großen Zahl von Gemischen mit Gasen, die in Bezug auf Molekulargewicht und Viskosität sehr verschieden waren und beträchtliche Abweichungen von der einfachen Mischungsregel zeigten, getestet. Der Gültigkeitsbereich verschiedener, früher vorgeschlagener Gleichungen wird diskutiert, und es wird gezeigt, daß die neue Beziehung wahrscheinlich die bestmögliche Annäherung, die mit einer Gleichung vom *Sutherland-Thiesen*-Typ erzielt werden kann, darstellt.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Ishikawa, T.* (Junior Coll. of Commerce, Nagasaki Univ., Nagasaki, Japan). **Die Viskosität idealer Lösungen. (Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 791–796, 1958.)

Es wird eine neue, durch Einsetzen von $(K_\nu)_0$ (η_2/η_1) anstelle von 2,5 in die Gleichung von *Mooney* (J. Coll. Sci. **6**, 162, 1951) gewonnene neue Formel für die Viskosität idealer Lösungen bei vorliegenden hohen Viskositätsverhältnissen η_2/η_1 zwischen gelöster Substanz und Lösungsmittel diskutiert:

$\ln \eta_s = 2{,}303 \log \eta_s = (K_\nu)_0 (\eta_2/\eta_1) z_\nu/(1 - \lambda z_\nu)$. $(K_\nu)_0$ bedeutet den Grenzwert der Konstante K_ν bei unendlicher Verdünnung (Konzentration: $z = 0$); λ bedeutet eine Konstante („Schwammbildungsfaktor"), die durch die *Mooney*sche Theorie nur näherungsweise angegeben werden kann.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Podolsky, R. J.* (Naval Med. Res. Inst., Bethesda, Md. USA). **Transportvorgänge in Elektrolytlösungen. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4442 bis 4451, 1958.)

Die Theorie eines Gittermodells für wäßrige Elektrolytlösungen wird unter Einbeziehung der

Wechselwirkungen Ionen-Lösungsmittel entwickelt. Die Anwendung der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten (theory of rate process) auf dieses Modell ergibt eine quantitative Übereinstimmung in bezug auf (1) den Einfluß des Ions auf die Dünnflüssigkeit der Lösung, (2) den Einfluß eines Ions auf die Eigendiffusion des Lösungsmittels und 3. die Grenzbeweglichkeit eines Ions.

Die Abhängigkeit der Ionengrenzbeweglichkeit von Temperatur und Druck wird besprochen. Angaben von 38 Ionenarten mit Kristallradien ≤ 4 Å werden zur Prüfung der Theorie herangezogen. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

c) Anorganische Chemie

Marinetti, G. V., J. Erbland* u. *E. Stotz* (Dept of Biochem., Univ. of Rochester, School of Med. and Dent., Rochester, N. Y., USA). **Trennung der Ionenformen des Phosphatidylserins durch Säulenchromatographie. (Biochim. Biophys. Acta **30**, 41 bis 43, 1958.)

Zwei Ionenformen vom Phosphatidylserin des Gehirns wurden durch Säulenchromatographie über Kieselsäure getrennt. Die freie Säure dieses Phosphatids läßt sich mit Chloroform-Methanol 4:1 gut eluieren, wohingegen das Natriumsalz ein stärker polares Lösungsmittel zur Eluierung erfordert. Die beiden Formen des Phosphatidylserins wurden durch chemische, chromatographische und Spektralanalysen identifiziert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Haul, R.* u. *D. Just* (Inst. f. physik. Chem. d. Univ. Bonn). **Messung der Diffusion in Oxydkristallen durch Isotopenaustausch mit gasförmigem Sauerstoff. (Naturwiss. **45**, 435–436, 1958.)

Dazu wurden Cadmiumoxydkristalle 4 Tage lang in einer durch Elektrolyse von 3% ^{18}O enthaltendem Wasser erzeugten Sauerstoffatmosphäre bei 700° in einem gasdichten Sinterkorundrohr als Reaktionsgefäß getempert. Für den Anfangsteil des Diffusionsvorganges erfolgt die Auswertung auf Grund der von *Wagner* angegebenen Lösung der Diffusionsgleichung, wobei der Diffusionskoeffizient aus der Neigung der bei der Auftragung der Differenz der Isotopenkonzentration zu den Zeiten 0 und t gegen $\sqrt{t}$ erhaltenen Geraden ermittelt wurde. Das erhaltene Temperaturinkrement setzt sich aus der Aktivierungsenergie für die Diffusion und für die thermische Erzeugung von Leerstellen zusammen. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Krebs, H.* (Chem. Inst. d. Univ. Bonn). **Anorganische Hochpolymere. (Angew. Chem. **70**, 615 bis 625, 1958.)

Im Rahmen eines Sammelreferates wird gezeigt, wie die für organische Hochpolymere typischen Eigenschaften sich ändern bei Elementen, die dem Kohlenstoff im Periodensystem mehr und mehr entfernt stehen und deren Bindungsnatur sich immer weiter von der des Kohlenstoffs unterscheidet. In den kristallinen hochpolymeren Formen der besonders interessierenden Halbmetalle findet man neben den Hauptbindungen innerhalb der Makromoleküle benachteiligte rückwärtige Bindungen zwischen denselben. Es entsteht ein Resonanzbindungssystem, das schwarze Farbe, elektrisches Leitvermögen und eine Erhöhung der chemischen Reaktionsbereitschaft bedingt, die sich in einem Absinken der Beständigkeit metastabiler (wie z. B. amorpher) Phasen äußert. Die Verbindungen der Halbmetalle untereinander zeigen ähnliche Effekte. Durch Temperaturerhöhungen und besonders durch den Schmelzvorgang werden in den hochpolymer-kristallisierten Phasen der Halbmetalle und Halbmetallverbindungen Bindungen über π-Elektronen ebenfalls begünstigt bzw. erzwungen. Einige Ausdehnungsanomalien beim Erhitzen und Schmelzen können so gedeutet werden. Der Autor schlägt vor, nur so lange von hochpolymeren Formen zu sprechen, als bestimmte Bindungen gegenüber den entgegengesetzt gerichteten bevorzugt sind. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Arens, H.* u. *U. Nens* (Wiss. Lab. der VEB Filmfabrik AGFA, Wolfen). **Besteht ein Zusammenhang zwischen Solarisation und Korn-Innenkeimbildung? (Z. wiss. Photogr. **62**, 226–236, 1958.)

Bericht über Untersuchungen zur Aufklärung der Bedeutung der Innenkeime für die Solarisation. Dazu wurde eine große Anzahl von mehr oder weniger solarisierenden Emulsionen hergestellt. Eine dabei neu entwickelte Entwicklungsmethode zum Vergleich der Oberflächen-, Total- und Innenkeimentwicklung wird beschrieben. Die Untersuchungen bergen noch eine Reihe von Unsicherheiten, die diskutiert werden. Die für die Gewinnung quantitativer Aussagen notwendigen experimentellen Bedingungen werden erörtert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Connor, P., W. H. Hardwick* u. *B. J. Laundy* (Atomic Energy Res. Establishment, Harwell, Didcot, Berks., Großbritannien). **Die Bestimmung der Teilchengröße von Thoriumoxydpulver im Größenbereich 5 bis 0,1 μ durch ein radiometrisches Sedimentometer. (J. Appl. Chem. **8**, 716–723, 1958.)

Die für die Größenanalyse von Thoriumoxydpulvern anwendbaren Methoden werden kurz betrachtet und ein neues Analyseverfahren beschrieben. Bei diesem wird Thoriumoxyd in einer verdünnten CALGON-Lösung dispergiert und einige Sekunden lang neutronenbestrahlt, wobei ^{233}Th entsteht. Man gibt dann einen aliquoten Anteil der radioaktiven Dispersion auf eine mit einer Zuckerlösung beschickte Säule und zentrifugiert. Die Masse an Thoriumoxyd, die nach verschiedenen Zentrifugationszeiten abgesetzt ist, wird durch eine Zählrohrmethode bestimmt und aus diesen Ergebnissen die Größenverteilung abgeleitet. Die Methode arbeitet sehr schnell und ist einfach durchzuführen. Mit den übrigen Zentrifugiermethoden ergab sich ausgezeichnete Übereinstimmung der Ergebnisse. Die Analyse von SiO_2 wurde ebenfalls durchgeführt. Hier wurde ^{31}Si erzeugt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Evva, F.* (Forschungslab. der FORTE FOTOKEMIAI, Ipar, Vác, Ungarn). **Beiträge zur Herstellung photographischer Kunststoff-Silberhaloid-Emulsionen. IV. Über Versuche zur Herabsetzung des Schleiers und zur Erhöhung der Gradation von Polyvinylalkohol-Silberhaloid-Emulsionen. (Z. wiss. Photogr. **52**, 237–247, 1958.)

Vollammoniakalische Polyvinylalkohol-Silberhaloid-Emulsionen können in Gegenwart von Stabilisatoren bei der Fällung schleierfrei goldsensibilisiert werden. Von den untersuchten Substanzen bewährte sich Benztriazol am besten. Nur bei goldsensibilisierten Emulsionen ließ sich durch Rhodiumchlorid eine wesentliche Gradationserhöhung erreichen. Bei der vollammoniakalischen

Emulsion wirkt Rhodiumchlorid als ein selektiver Desensibilisator, außerdem steigert es bis zu einer besonderen Dosierung die Dispersität der Körner. Eine solche Wirkung war bei der gewaschenen Chloridemulsion nicht zu beobachten. Rhodiumchlorid wirkt gegen den Schleier in den vollammoniakalischen Polyvinylalkohol-Silberhaloid-Emulsionen. Es wird darauf hingewiesen, daß diese Tatsachen nicht ohne weiteres auf die Gelatine-Silberhaloid-Emulsionen übertragen werden dürfen, weil die Verhältnisse bei diesen von den vorliegenden abweichen. Gelatine-Silberhaloid-Emulsionen, bei denen Rhodiumchlorid angewendet wird, werden in der Regel auch nicht goldsensibilisiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Markov, B. F., J. K. Delimarsky* u. *I. D. Panchenko* (Inst. of General and Inorganic Chem., Acad. of Sci. of the Ukrainian S.S.R., Kiew, Rußland). **Thermodynamische Eigenschaften einiger zusammengesetzter Chloridschmelzen. (J. Polymer Sci. **31**, 263–268, 1958.)

Die Stabilität von Komplexen und Assoziaten, die in zusammengesetzten Elektrolytschmelzen gebildet werden, kann quantitativ aus den thermodynamischen Exzessfunktionen (freie Enthalpie, Entropie und Enthalpie) ermittelt werden, die sich aus der elektromotorischen Kraft chemischer Zellen vom Typus $Me_I\,|Me_I X_m,\ Me_{II} X_n|\,X_2$, in der X ein Halogen ist, bestimmen lassen. Folgende Systeme wurden auf diese Weise untersucht: $BeCl_2$-NaCl, $MgCl_2$-LiCl, $MgCl_2$-NaCl, $MgCl_2$-KCl, $MgCl_2$-RbCl, $PbCl_2$-LiCl, $PbCl_2$-NaCl, $PbCl_2$-KCl, $PbCl_2$-RbCl. Eine Gleichung für die Abhängigkeit der partiellen freien Exzessenthalpie vom Molenbruch wird abgeleitet. Beim Auftragen der Variablen in einem logarithmischen Koordinatensystem ergibt sich eine lineare Abhängigkeit, die auf eine Abweichung vom idealen Verhalten hindeutet, aus deren Größe die Stabilität der Komplexe entnommen werden kann. In der Reihe LiCl, NaCl, KCl, RbCl nimmt die Stabilität der Komplexe regelmäßig zu. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Tschibissow, K. W., L. Ja. Krausch* u. *S. K. Shukowski* (Staatl. Lomonossow-Univ., Lehrst. f. wiss. Photographie u. Kinematographie, Moskau, UdSSR). **Fremdzentren und spektrale Lichtempfindlichkeit photographischer Emulsionen. (Z. wiss. Photogr. **52**, 193–208, 1958.)

Die neueren Angaben über die Natur der Fremdzentren in Mikrokristallen der Silberhalogenide werden diskutiert, ferner einige Mitteilungen über die Funktionen der Fremdzentren bei der Bildung des normalen latenten Bildes gemacht. Es wird über neue experimentelle Ergebnisse berichtet, die bei Untersuchung der spektralen Lichtempfindlichkeit von Emulsionen zu verschiedenen Zeitpunkten der zweiten Reifung ermittelt wurden. Weiter wird die Frage über den gegenseitigen Einfluß der eigenen und der langwelligen („Fremd-") Lichtempfindlichkeit auf die allgemeine Lichtempfindlichkeit der Emulsion behandelt, außerdem werden Überlegungen über die Neuverteilung der Silberzentren im Prozeß der chemischen Reifung angestellt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Rutgers, A. J.* u. *Y. Hendrickx* (Lab. of Phys. Chem., Univ., Ghent, Belgien). **Negative Adsorption von Anionen durch Suspensionen von Betoniten. (Exper. **14**, 316–318, 1958.)

Es wurde die negative Adsorption von radioaktiv markiertem Jodat und Chromat durch verschiedene Betonite als Funktion des Elektrolytzusatzes untersucht. Für Zusätze von Natriumchlorid und Natriumsulfat werden Ergebnisse erhalten, die in guter Übereinstimmung mit aus der Literatur bekannten Meßdaten stehen. Wird statt der Natriumsalze Kalziumchlorid in gleicher Konzentration zugesetzt, so ist der Adsorptionseffekt ungefähr zwanzigmal so groß. Da dieses Phänomen nicht durch die *Debye-Hückel*sche Theorie der starken Elektrolyte erklärt werden kann, haben die Verfasser die exakte Theorie der Doppelschicht herangezogen. Der erwähnte Faktor 20 führt zu einem Wert für das ζ-Potential von — 75 mV, wie aus einer graphischen Darstellung $s \cdot d$ vs. $1/c^{1/2}$ entnommen werden konnte. Es bedeuten: s = spezifische Oberfläche des Betonits, d = Dicke der für die Anionen unzugänglichen Schicht und c = Konzentration. Aus den Versuchsergebnissen bei Na-Betonit und NaCl-Lösung konnte man die spezifische Oberfläche zu 1110 m^2/g errechnen. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

d) Organische Chemie

Schwyzer, R., B. Iselin, H. Kappeler, B. Riniker, W. Rittel* u. *H. Zuber* (Forschungslab. der CIBA A.G., Basel, Schweiz). **Synthese hochwirksamer Dekapeptide mit der Aminosäuresequenz des Val^5-Hypertensins I (L-Asparagyl- . . .). (Helv. Chim. Acta **41**, 1273–1286, 1958.)

Die schon früher als vorläufig veröffentlichte Synthese von Dekapeptiden mit der Aminosäuresequenz des Val^5-Hypertensins I [Asp. Arg. Val. Tyr. Val. His. Pro. Phe. His. Leu (L_{10})] wurde verschiedene Male wiederholt. Die Produkte zeigten hohe Hypertensin-Aktivität, die mit der Wirksamkeit der entsprechenden Oktapeptide (Val^5-Hypertensin II und Val^5-Hypertensin II-Asp-β-amid) vergleichbar ist. Die angewandten Synthesen zur Darstellung der reinsten Zwischenstufen und Endprodukte wird beschrieben. Die hohe chemische Reinheit des synthetischen Val^5-Hypertensins I und Val^5-Hypertensin I-Asp-β-amids wurde durch Gegenstromverteilung, Papierchromatographie, Elementaranalyse und Bestimmung der Aminosäuren nach der Hydrolyse nachgewiesen. Die freien kristallinen Peptide H. Val. Tyr. OH (L-L), H. Val. His. OH (L-L), H. Val. Tyr. Val. OH (L_3), H. Val. Tyr. Val. His. OH (L_4) und H. Pro. Phe OH. (L-L) wurden aus Zwischenstufen bei der Synthese dargestellt. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Piganiol, P.* (Paris, Frankreich). **Pfropfpolymerisation. (Kunststoffe **48**, 398–402, 1958.)

Pfropfpolymere werden durch Einbau von langen oder sehr kurzen Seitenketten in höhermolekulare Grundmoleküle erhalten. Die chemischen Pfropfreaktionen beruhen darauf, daß in die Grundmoleküle funktionelle Gruppen eingebaut werden, die als Ausgangspunkt zum Aufbau von Seitenketten geeignet sind.

Pfropfreaktionen können auch durch Bestrahlungen aller Art, die eine Verletzung der Makromoleküle zur Folge haben, eingeleitet werden. Die hierbei möglichen Reaktionen wie Peroxydbildung, Vernetzung und Homopolymerisation neben Pfropfpolymerisation werden besprochen. Es entstehen entweder gepfropfte Massen oder Produkte mit gepfropfter Oberfläche. Die mechanischen Eigenschaften gepfropfter Massen und die in manchen Fällen bei der Herstellung von Massen mit hohem Pfropfungsgrad zu überwindenden Schwierigkeiten

werden angedeutet. Weiterhin wird die Mischfähigkeit und das Löslichkeitsverhalten gepfropfter Polymerer behandelt. Durch Pfropfreaktionen auf Oberflächen kann die Oberflächenhärte, die Reiß- und Schrammfestigkeit erhöht, die Bildung statischer Elektrizität herabgesetzt oder eine Verschmutzungen abstoßende Wirkung erzielt werden. Außerdem kann man die Klebfähigkeit von Kunststoff-Oberflächen verändern und Textilgewebe vorteilhaft beeinflussen. *A. Giller* (Wiesbaden)

Turska, E., T. Skwarski* u. *S. Szapiro* (Laboratoire de l'Académie de Science de Pologne à l'Institut de Chimie Physique macromoléculaire de l'École Polytechnique de Lódź, Polen). **Untersuchungen über den Mechanismus der Vernetzung von Glykolterephthalatmolekülen während der Polykondensation. (J. Polymer Sci. **30**, 391–398, 1958.)

Polyäthylenglykolterephthalat wurde durch die Polymerisation des Dimethylesters der Terephthalsäure und Äthylenglykol in Anwesenheit von Bleioxyd und Antimontrioxyd als Katalysatoren hergestellt. Die auf verschiedenen Stufen der Polykondensation entnommenen Proben hatten Molekulargewichte von 5000 bis 30000, wie aus den Grenzviskositäten abgeleitet wurde. Die aufgrund der Fraktionierungsdaten für verschiedene Proben dargestellten Verteilungskurven wiesen im logarithmischen Koordinatensystem einen linearen Verlauf auf. Diese Erscheinung gestattet, eine Formel zur Berechnung der Massenverteilungsfunktionen in Abhängigkeit von der Grenzviskosität der unfraktionierten Proben des Polyäthylenglykolterephthalats abzuleiten. Wird die Massenverteilung auf ein normales Koordinatensystem übertragen, so stimmen die experimentellen Werte gut mit den theoretischen, nach *Flory* berechneten Massenverteilungskurven überein.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

Veselý, K.* (Macromolecular Res. Inst., Brünn, Tschechoslowakei). **Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen bei der kationischen Polymerisation. I. Mitteilung: Kinetik. (J. Polymer Sci. **30**, 375–380, 1958.)

Der monomolekulare Abbruchmechanismus, wie er für die kationische Polymerisation allgemein angenommen wird, ist nicht imstande, die hier vorliegenden Ergebnisse von Aluminiumtrichlorid und Bortrifluorid in Äthyl- und Methylchlorid zu erklären, wo eine charakteristische Abhängigkeit des Molekulargewichtes des Polymeren von der Konzentration des Katalysators gefunden wurde. Es wird ein katalytisch wirkendes System betrachtet, in dem der Katalysator eine *Lewis*-Säure ist und der Kokatalysator entsprechend durch die Base gebildet wird. Die Assoziations- und Ionisationsgleichgewichte sind für die individuellen Katalysatoren und Kokatalysatoren verschieden. Dadurch wird die Form der Abhängigkeit der Molekulargewichte von den betreffenden Konzentrationen beeinflußt. Besondere Aufmerksamkeit wird dem Äquivalenzpunkt geschenkt, bei welchem ein Maximalwert des Molekulargewichts erhalten wird, falls an diesem Punkt eine Abnahme der Ionisation eintritt. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Ambrož, L.* und *Z. Zlámal* (Macromolecular Res. Inst. Brno, Tschechoslowakei). **Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen bei der kationischen Polymerisation. II. Mitteilung: Der Einfluß von Basen auf die Polymerisation von Isobutylen. (J. Polymer Sci. **30**, 381–389, 1958.)

Die Analyse der in der Literatur vorhandenen Angaben erlaubt den Schluß, daß bei der kationischen Polymerisation ein enger Zusammenhang zwischen kokatalytischen Effekten und Inhibierung besteht. Alle Verbindungen, die als wirksame Kokatalysatoren bei der Polymerisation des Isobutylens beschrieben wurden, z. B. Wasser, Alkohol, Essigsäure und Trichloressigsäure, können unter geeigneten Bedingungen Inhibierungseffekte aufweisen. Die aufgeführten Verbindungen können sämtlich als schwache Basen aufgefaßt werden, die einer Bildung von katalytisch wirkenden Komplexen durch Wechselwirkung mit Aluminiumchlorid fähig sind. Es wurde gefunden, daß die Abhängigkeit des Molekulargewichtes des Polyisobutylens vom Konzentrationsverhältnis der organischen Base zum Aluminiumchlorid beim Molverhältnis 1:1 ein ausgeprägtes Maximum aufweist. Eine Anzahl einfacher Verbindungen, die Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel enthalten, z. B. Alkohole, Äther, Ester, Aldehyde, Ketone, Merkaptane, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Amine und Nitrile, wurden untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß die kokatalytischen Wirksamkeiten nicht auf die Verbindungen mit „aktivem" Wasserstoff beschränkt sind. Im Fall der Essigsäure und der Chloressigsäure wurde ein anomales Verhalten gefunden. Dies wird durch Säure-Base-Gleichgewichte zwischen den Säuren und Aluminiumchlorid in Äthylchloridlösung erklärt. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Griehl, W.* u. *H. Lückert* (Deutsche Akad. der Wissensch. zu Berlin, Inst. f. Faserforsch., Teltow-Seehof). **Zur Kinetik der Polyesterbildung durch Umesterung. (J. Polymer Sci. **30**, 413–422, 1958.)

Nach eingehender Untersuchung der sogenannten Vorkondensation bei der Polyäthylenglykolterephthalatbildung bezüglich des Katalysatoreinflusses, der Reaktionskinetik usw. wird die als Umesterung verlaufende Polyesterbildung studiert. Der Reaktionsverlauf wird durch Viskositätsmessungen verfolgt. Es ergibt sich erwartungsgemäß wie bei der Vorkondensation eine Reaktion erster Ordnung. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Koton, M. M.* (Inst. of Macromolecular Compounds, Acad. of Sci. of the U.S.S.R., Leningrad, Rußland). **Polymerisierung von aromatischen und heterocyclischen Vinylverbindungen. (J. Polymer Sci. **30**, 331–341, 1958.)

Die Polymerisation von Vinylderivaten des Naphthalins und von solchen heterocyclischen Verbindungen, die Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten, wurde untersucht. Es wird gezeigt, daß eine Zunahme der Zahl der kondensierten Ringe in den Radikalen, die die Wasserstoffatome des Äthylenmoleküls ersetzen, ebenso wie die Einführung von Heteroatomen (Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel) in diese Radikale, die Polymerisationsfähigkeit der genannten Verbindungen erhöht.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

Králíček, J.* u. *S. Šebenda* (Inst. of Chemical Technol., Prag, Tschechoslowakei). **Alkalische Polymerisation von Caprolactam. IV. Mitteilung: Gleichgewicht und Abbau von alkalisch polymerisiertem Caprolactam. (J. Polymer Sci. **30**, 493–499, 1958.)

Es wurden Viskositätsänderungen verfolgt, die durch lang andauerndes Erhitzen von alkalisch polymerisiertem Caprolactam auf 220–250°C hervorgerufen wurden. Die Polymerproben wurden

durch die katalytische Wirkung von Na-Caprolactam hergestellt. Wie die Versuchsergebnisse zeigen, sinkt die Viskosität des Polymeren während der ersten 50 Stunden, bleibt aber nach dieser Zeit unverändert. Der Gleichgewichtswert der Viskosität hängt von der Konzentration des Katalysators und der Temperatur ab. Das Absinken der Viskosität zu Beginn des Erhitzens wird durch den Übergang der anfänglich instabilen, breiten Molekulargewichtsverteilung in die Gleichgewichtsverteilung bedingt. In dem Polymer wurden nur basische aber keine Carboxylgruppen gefunden. Die Konzentration der basischen Gruppen bleibt in dem zum Erreichen des Endviskositätswertes notwendigen Zeitabschnitt im Bereich der Fehlergrenzen konstant. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Melville, H. W., F. W. Peaker* und *R. L. Vale* (Chem. Dept., Univ. Birmingham, Großbritannien). **Synthese von verzweigten Polyvinylacetatketten. (J. Polymer Sci. **30**, 29–36, 1958.)

Eine Reihe verzweigter Polymerer wurde durch Kondensation von Polyvinylacetatketten, die eine endständige Carboxylgruppe enthielten, an ein Skelett von radioaktivem, partiell der Alkoholyse unterworfenem Polyvinylacetat dargestellt. Der wichtigste Vorteil dieses Prozesses gegenüber den normalen Pfropfungsmethoden besteht darin, daß die Zweige vor ihrer Bindung an die Hauptkette fraktioniert und charakterisiert werden können. Das Viskositätsverhalten dieser Moleküle wurde in verdünnten Lösungen untersucht, und, obwohl der Verknäuelungsgrad denen von entsprechenden linearen Molekülen vom gleichen Molekulargewicht ähnlich zu sein scheint, zeigen sie abnorm hohe *Huggins*-Konstanten. Damit die unverbrauchten Hydroxylgruppen nicht den Wert der Grenzviskositätszahlen und der Neigungskonstanten beeinflussen, wurde Tetrahydrofuran als Lösungsmittel für die Viskositätsmessungen benutzt.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

Jones, G. D.* u. *S. J. Goetz* (Physical. Res. Lab., The Dow Chem. Comp. Midland, Michigan, USA). **p-Vinylbenzyltrialkylammoniumsalze bei der Vinylpolymerisation. (J. Polymer Sci. **25**, 201–215, 1957.)

Zur Untersuchung von Polymeren und Copolymeren eines quartären Monomers wurde eine Substanz mit 15 bis 25 Molprozent quartärer Gruppen hergestellt. Diese bildete metastabile wäßrige Lösungen. Das quartäre Monomer zeigte bei Leitfähigkeitsmessungen Mizellenverhalten. Es wurde gefunden, daß Copolymere mit Acrylamid wasserlöslich und solche mit Acrylnitril in kleinen Mengen mit sauren Farbstoffen färbbar sind. In Verbindung mit Styrol haben Copolymere keine Neigung, statische Ladungen aufzunehmen oder beizubehalten.
T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Grimsby, F. N.* u. *E. R. Gilliland* (Massachusetts Inst. of Technology, Cambridge, Mass. USA). **Kontinuierliche, durch Sauerstoff ausgelöste Aethylen-Polymerisation. (Industr. Engg. Chem. **50**, 1049 bis 1052, 1958.)

Bei einer kontinuierlich durchgeführten, durch Sauerstoff ausgelösten Aethylenpolymerisation wurden der Grad der Umsetzung und die Eigenschaften des Produktes untersucht. Aus den Versuchsergebnissen konnte eine Theorie für den Mechanismus der Reaktion abgeleitet werden.
T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Bengough, W. I.* u. *A. C. K. Smith* (Dept. of Chemic. Technol., The Royal Coll. of Sci. and Technol., Glasgow, Großbritannien). **Eine dilatometrische Methode zur Verfolgung des nichtstationären Zustandes chemischer Reaktionen. Teil 2: Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten für die ersten Stufen der Methylacrylat-Polymerisation. (Trans. Far. Soc. **54**, 1553–1559, 1958.)

Eine Untersuchung der ersten Stufen der Photopolymerisation von Methylacrylat, das mit 1:1 Azo-bis-(cyclohexan)-carbonitril bei 25 und 35°C sensibilisiert wurde, wird beschrieben. Die Polymerisationsgeschwindigkeit und die entsprechenden Werte für die Lebensdauer der Reaktionsketten glieder wurden durch Anwendung der adiabatischen dilatometrischen Methode, die auf der Verfolgung der nicht-stationären Phase der Polymerisation beruht, gemessen. Die Auslösungsgeschwindigkeit konnte durch spektralphotometrische Messung der Geschwindigkeit, mit der zugegebenes $\alpha\alpha'$-Diphenyl-β-picrylhydracyl verbraucht wird, festgestellt werden. Die Werte von k_t und k_p bei 25° wurden zu 580 bzw. $6{,}5 \cdot 10^6$ $1\,mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ und die Gesamtaktivierungsenergie zu 6,2 kcal/mol bestimmt. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten sind in guter Übereinstimmung mit denen anderer Autoren, der Wert für die Aktivierungsenergie ist jedoch wesentlich höher. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Handy, C. T.* u. *H. S. Rothrock* (Central Res. Dept., Exper. Stat., E. I. Du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del., USA). **Polymere Peroxyde von 1,3-Butadien. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5306–5308, 1958.)

Die Untersuchung der kontrollierten Peroxydation von Butadienlösungen ergab, daß sich in hoher Ausbeute Polymere vom Molekulargewicht 700–850 aus Vinyläthylendioxyd und 2-Butanylendioxy-Einheiten bilden. Die Gleichung für diesen Vorgang wird mitgeteilt. Dieses Polymer wird sowohl durch 1,2-Addition als auch durch 1,4-Addition von Sauerstoff an Butadien gebildet, wobei die 1,4-Addition vorherrscht. Ein Strukturbeweis wurde durch Reduktion zu den entsprechenden Butendiolen und Butandiolen geführt.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Hasegawa, S., N. Hirai, N. Nishimura* u. *T. Kawano* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Okayama, Univ. Tsushima, Okayama, Japan). **Untersuchungen an organischen Peroxyden. IV. Polymerisation von Vinylacetat im Redox-System Benzoylperoxyd-Fe(II)-benzoin. (Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 696 bis 699, 1958.)

Die Polymerisation von Vinylacetat im Redoxsystem Benzolyperoxyd-Fe(II)-benzoin wurde in Äthanol untersucht. Aus dem Ausmaß der Volumenabnahme wurde die Umwandlungsgeschwindigkeit berechnet. Dabei fand man, daß das Quadrat der Anfangsgeschwindigkeit der Umwandlung proportional zur Anfangskonzentration des Eisen-II-Ions war, ferner, daß das Ausmaß der Umwandlung zum Zeitpunkte der Beendigung der Polymerisation mit zunehmender Menge des zugefügten Eisen-II-Ions abnahm. Es wurde weiter festgestellt, daß die Anfangsgeschwindigkeit der Umwandlung in diesem Redoxsystem ebenso vom Molverhältnis des Monomeren gegenüber Äthanol abhängt. Man führt dies auf die Änderung der Geschwindigkeitskonstante zurück. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Kitaoka, H., S. Sakakibara* u. *H. Tani* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Osaka Univ., Kita-ku, Osaka, Japan). **Synthese von Poly-(L-Prolyl-L-Leucyl-Glycyl). Versuch zur Synthese eines Kollagen-Modells. (Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 802–807, 1958.)

Die zwei Tripeptide L-Prolyl-L-Leucyl-Glycin (I) und Glycyl-L-Prolyl-L-Leucin (II) wurden synthetisiert und I nach verschiedenen Methoden (Tetraäthylpyrophosphit, Carbodiimid und p-Nitrophenylthioester) polymerisiert, wobei die besten Ergebnisse mit dem Pyrophosphit-Verfahren erzielt werden konnten. Als höchstes Molekulargewicht des gewonnenen Polypeptids wurde etwa 6000 festgestellt, und die Wiederholung der ursprünglichen Tripeptideinheit ließ sich durch Endgruppenbestimmung bestätigen. Die Polykondensationsreaktionen der beiden Tripeptide wurden in Parallelversuchen nach der Tetraäthylpyrophosphit-Methode verglichen, wobei sich ergab, daß I bessere Ausbeuten lieferte, sowie ein höhermolekulares Produkt. II und Poly-(L-Prolyl-L-Leucyl-Glycyl), das man aus I erhielt, enthielten beide ziemlich viel Wasser gebunden, obwohl sich in I kein Kristallwasser nachweisen ließ.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Overberger, C. G., D. Tanner* u. *E. M. Pearce* (Dept. of Chem., Polytechn. Inst. of Brooklyn, Brooklyn, N. Y., USA). **Ionenpolymerisation. Copolymerisation von Kern- und Seitenkettenalkylsubstituierten Styrolmonomeren. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4566–4568, 1958.)

Die Copolymerisation Kern- und Seitenkettenalkylsubstituierter Styrolmonomere wurde als Methode zur Bestimmung des relativen sterischen Effektes für die Addition eines Ionenpaares an eine olefinische Doppelbindung angewandt. Vergleichszahlen für die Reaktionsfähigkeit des Monomeren werden für die Copolymerisation von α-, β- und p-Alkylstyrolen mit einem Bezugsmonomeren (p-Chlorstyrol) mitgeteilt und zeigen die Reihenfolge α-Methyl-, p-Methyl-, p-Äthyl-, Styrol-, trans-β-Methyl-, cis-β-Methyl-, β-Äthyl- für abnehmende Reaktionsfähigkeit. Eine Betrachtung der Ergebnisse unter Berücksichtigung des sterischen Faktors, der Hyperkonjugation und der Entfernung zur reagierenden Gruppe wird gegeben. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Schröder, G.* (Organ.-chem. Inst., Univ. Mainz). **Polymerisationsauslösung durch Hydroperoxyde. (J. Polymer Sci. **31**, 309–318, 1958.)

Die Aufklärung des Mechanismus der Radikalbildung aus organischen Hydroperoxyden in homogener Lösung wird versucht. Durch Aufstellung einer Arbeitshypothese wird die scheinbare Diskrepanz, daß die thermische Zersetzung der Hydroperoxyde in Lösung nach der 1. Ordnung verläuft, die Katalyse der Autoxydation ungesättigter Verbindungen durch Hydroperoxyde dagegen nach der 2. Ordnung, beseitigt. Die experimentelle Nachprüfung der Hypothese lieferte kinetische Ergebnisse, die sich durch drei einfache Mechanismen, deren Reaktionsgleichungen angegeben werden, deuten lassen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Subramanian, R. V.* u. *S. L. Kapur* (Natl. Chem. Lab., Poona-8, Indien). **Durch bifunktionelles Peroxyd ausgelöste Vinylpolymerisation. (Makromol. Chem. **28**, 83–90, 1958.)

Die Kinetik der Blockpolymerisation von Methyl-Methacrylat wurde bei den Temperaturen 55°, 60° und 70° unter Verwendung eines bifunktionellen Peroxyds, des Phthaloyl-benzoyl-peroxyds als Auslöser untersucht. Es zeigte sich, daß die Phthaloyloxy-diradikale aus dem Auslöser nicht merklich an der Produktion des Hochpolymers im System beteiligt sind, sondern daß die Monoradikale die Auslösungsfunktion ausüben. Die Ergebnisse stimmen mit den für Monoradikal-Initiatoren abgeleiteten kinetischen Gleichungen überein. Die kinetischen Konstanten für die Polymerisationsreaktion und für die Zersetzung werden angegeben. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Sarel, S.* u. *L. A. Porohyles* (Dept. of Pharm. Chem., School of Pharm., The Hebrew Univ., Hadassah Med. School, Jerusalem, Israel). **Stereochemie und Mechanismus der reversiblen Polymerisation von 2,2-disubstituierten 1,3-Propandiolcarbonaten. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4596–4599, 1958.)

Der Einfluß von Alkylsubstituenten an den Kohlenstoffatomen 1 und 2 von 1,3-Propandiolcarbonaten auf ihre Neigung zur reversiblen Polymerisation wird beschrieben. Polyneopentylencarbonat zeigt thermische Umwandlung im festen Zustand. Vorläufig wird eine Spiralstruktur mit 6 Windungen für die Polymerenkette vorgeschlagen. Die festgestellten physikalischen und chemischen Eigenschaften können mit der angenommenen Struktur gut in Einklang gebracht werden. Der stereochemische Ablauf und der Mechanismus der reversiblen Polymerisation werden diskutiert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

f) Biologie und Medizin

Bünning, E.* und *H. Etzold* (Bot. Inst. Univ. Tübingen). **Über die Wirkung von polarisiertem Licht auf keimende Sporen von Pilzen, Moosen und Farnen. (Ber. D. bot. Ges. **71**, 304–306, 1958.)

Die Abhängigkeit der Keimungsrichtung von jener der Schwingung senkrecht einfallenden Lichtes wird über die Mitwirkung eines absorbierenden Pigments gedeutet, welches membrannahen Strukturen eingelagert ist, so daß diese dichroitisch werden und als Analysator fungieren, dessen Lage über die Absorptionsrate und so die Keimungs- und Wuchsrichtung entscheidet (Bestätigung durch Kontrollversuch mit doppelbrechendem Cellophanblättchen). *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Bon, W. F.* u. *P. C. Nobel* (Inorganic Chem. Lab. of the Univ. of Amsterdam, Niederlande). **Elektrophorese der Proteine in den Augenlinsen von Kalb und Kuh. (Res. Trav. chim. **77**, 813–821, 1958.)

Bei elektrophoretischen Untersuchungen in Agar-Agar-Gel zeigte α-Crystallin aus den Augenlinsen von Kälbern eine kleinere Wanderungsgeschwindigkeit als α-Crystallin aus den Augenlinsen ausgewachsener Kühe. Daneben traten noch weitere Differenzen zwischen dem α-Crystallin in Kälbern und Kühen auf, deren Ursachen diskutiert werden. Die durchgeführte Untersuchung zeigt, daß die Proteine während der Ontogenese eine Entwicklung durchmachen. Es wird daraus geschlossen, daß der Gedanke von der „chemischen Differenzierung" der Embryologie auch auf die Proteine selbst ausgedehnt werden sollte.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Cohen, S. I. (Dept. of Surgery, Harward Med. School; u. The Veterans Administration Hosp., West Roxbury, Mass., USA). **Nichtproteinartige Produkte bei der Plasma-Koagulation.** (Arch. Biochem. Biophys. **77**, 50–53, 1958.)

Nach Rekalzifizierung und anschließender Koagulierung von menschlichem Blutplasma war ein Anstieg im Gehalt an freiem Ariginin und freier Glutaminsäure zu beobachten, außerdem trat noch ein Peptid auf. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

*Kirk, J. E., I. Wang und M. Dyrbye (Division of Gerontology, Washington Univ. School of Med., St. Louis, Mo., USA). **Mukopolysaccharide menschlichen Arteriengewebes, IV. Analyse elektrophoretisch getrennter Fraktionen.** (J. Geront. A **13**, 362 bis 365, 1958.)

Für die beiden Fraktionen mit metachromatischer Färbung (ebend. S. 149) wird der Anteil an Hexosamin, Harnsäure und Sulfat elektrophoretisch bestimmt; die schneller bewegte (darin dem Chondroitinsulfat gleichende) Fraktion enthält an Aminozuckern nur Galaktosamin, die langsamere außerdem Glukosamin. Altersveränderungen wurden nicht gefunden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

*Kohn, R. R. (Inst. of Pathol. Western Reserve Univ., Cleveland, Ohio, USA). **Beziehung des Alters zum Quellungsverhalten des menschlichen Myocardium.** (J. Geront. A **13**, 436–437, 1958.)

Molekulare Veränderungen im Herzmuskel beim Altern zeigen sich auch an Quellungskurven in NaOH- und HCl-Lösungen. Nach dem ersten Abfall in den ersten 3 Jahren findet sich ein zweiter nach 3 Jahrzehnten, ohne daß der Kollagengehalt oder der prozentuale Anteil an festen Substanzen sich dabei ändert. Quellungsmaxima liegen allgemein bei $p_H = 0{,}9$, 2,4 und besonders 11,2.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

*Heremans, J. (Clinique Universitaire St. Pierre, Univ. de Louvain, Belgien). **Ergebnisse der Elektrophorese der Kolloide des Harns.** (Clin. Chim. Acta **3**, 34–39, 1958.)

Nach Abtrennung von Uromucoid und Konzentrierung durch Ultrafiltration gelang durch Elektrophorese die Auftrennung der Harnkolloide in eine Reihe von Komponenten. Einzelheiten siehe Original. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

*Haley, T. J., A. M. Flesher u. N. Komesu (Atomic Energy Proj., School of Med., Univ. of California, Los Angeles, Cal., USA.) **Einfluß von Dithiol auf die Überlebenszeit nach Bestrahlung.** (Nature **181**, 1405–1406, 1958.)

Da neuerdings im Gegensatz zu früheren Ergebnissen auch ein teilweiser Schutz durch 2.3-Dimercaptopropanol gegen die Einwirkung von Röntgenstrahlen erzielt werden konnte, wurde nunmehr Mäusen bei einer 550 r-Ganzkörperbestrahlung *d,l*-6.8-Dithioloctansäure verabreicht. Dabei wurde zwar eine merkliche Steigerung des Intervalles, bei dem noch 50% der Tiere am Leben waren, erreicht, besonders wenn die Substanz vor Bestrahlung verabreicht wurde, aber die Gesamtmortalität sank dadurch nicht ab. Der einen solchen partiellen Schutz bedingende Mechanismus ist unklar. Es ist jedoch bekannt, daß Thiole resonanzstabilisierte Radikale bilden, die mit verschiedenen oxydierenden Radikalen in Wechselwirkung treten können, die durch ionisierte Strahlung entstehen. Solche Reaktionen können andauern, bis das Dithiol vollständig zerstört ist. Es ist auch möglich, daß bei Verabreichung vor Einwirkung der Strahlen ein Schutz der radioempfindlichen Gruppen in den Geweben durch direkte Kombination erreicht wird, doch wird es sehr schwierig sein, auf diesem Wege vollständigen Schutz zu erhalten. Wird das Dithiol nach der Bestrahlung eingeführt, so kann dabei die Kettenreaktion, die zur Bildung organischer Peroxyde führt, zum Abbruch kommen; doch wird dadurch nicht die primäre Zerstörung aufgehoben, was erst zu einer Abnahme der Gesamtmortalität führen könnte. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

*Lewis, G. P. (Natl. Inst. for Med. Res., Mil Hill, London, Großbritannien). **Bildung von Plasma-Kininen durch Plasmin.** (J. Physiol. **140**, 285–300, 1958.)

Bei der Einwirkung von Plasma-Globulinen auf das im Blut vorkommende proteolytische Enzym Plasmin entstand ein Plasma-Kinin. Es ließ sich zeigen, daß das aus dem Reaktionsprodukt zwischen menschlichem Plasmin und Hunde-Pseudoglobulin gewonnene Pulver ein von *Brady*-Kinin nicht unterscheidbares Plasma-Kinin enthielt. Es wurde festgestellt, daß ein Plasmin-Präparat, dessen proteolytische Aktivität derjenigen von kristalliertem Trypsin entspricht, in stärkerem Maße die Bildung von Plasma-Kinin auszulösen vermag als Trypsin. Von Kallikrein, einem weiteren Blutenzym, unterscheidet sich Plasmin durch seine Widerstandsfähigkeit gegenüber Wärme und Säure. Plasminogen, die inaktive Vorstufe des Plasmins, vermag erst durch Zusatz eines spezifischen Aktivators, Streptokinase, proteolytisch zu wirken und Plasma-Kinin zu bilden. Seine Aktivierung bildet wahrscheinlich die Ursache für den Stimulierungseffekt von speziell behandeltem Blutplasma auf Weichmuskeln. Die gereinigte Fraktion *G* 2 α des Meerschweinchenserums ergab bei der Bebrütung mit Hunde-Pseudoglobulinlösung bei 34° keine Plasma-Kininbildung, dagegen die rohe Fraktion *G* 2. Es wird vermutet, daß Plasmin bei lokalen Reaktionen in Geweben eine Rolle spielt, wenn Plasminogen in der zugehörigen Gewebeflüssigkeit aktiviert wird, was anschließend zu einer allmählichen Bildung von Plasma-Kinin führt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Erickson, C. A., R. K. Main u. L. J. Cole (Biol. and Med. Sci. Div., U.S. Naval Radiol. Defence Lab., San Francisco, Cal., USA). **Der Einfluß einer Knochenmark-Injektion auf den Einbau von Formiat-^{14}C in Purine der Desoxyribonukleinsäure in röntgenbestrahlten Ratten.** (Radiation Res. **5**, 332 bis 337, 1956.)

Untersucht wurde der Einfluß einer letalen Röntgen-Ganzkörperbestrahlung (725 r) auf den in vivo-Einbau von Formiat-^{14}C in die Purine der Desoxyribonukleinsäure (DNS) von Ratten sowie der Effekt der Verabreichung von Knochenmarksuspension nach Aussetzen der Strahleneinwirkung. Die durch die Bestrahlung hervorgerufene Unterdrückung der ^{14}C-Aufnahme ließ sich durch intravenöse Injektion von DNS innerhalb von 8 Tagen rückgängig machen, vorausgesetzt, daß die Knochenmarksuspension nicht erhitzt war. Durch frische oder erhitzte DNS konnte der im Vergleich zu Knochenmark und Milz normalerweise schon geringe Formiateinbau in DNS, der durch Röntgenstrahleneinwirkung nur unbedeutend verringert wird, kaum beeinflußt werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

De Groot, N., A. Lagasse* u. *M. Sebruyns* (Inst. for Histol. u. Lab. for Electron Microscop., Univ. of Ghent, Belgien). **Änderungen in der Ultrastruktur der Blut-Luft-Schranke in der Mäuselunge nach Einführung von kolloiden Goldpartikeln. (Nature **181**, 1418–1419, 1958.)

Die Änderungen in den Kapillaren und Lungen-Alveolen der Maus nach Inhalierung von kolloidem Goldaerosol wurden elektronenmikroskopisch verfolgt. Es wurde dabei versucht, die schweren Goldteilchen in den phagozytierenden Zellen zu markieren, ferner sämtliche aktivierten Zellen durch starke Bestrahlung zu stimulieren. Die physiologischen Folgerungen aus den Beobachtungen werden eingehend diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pezold, F. A.* (Med. Klinik der Freien Univ., West-Berlin). **Vergleichende Untersuchungen der Lipoproteine in Humanseren und Ultrazentrifugaten mittels der Zonen-Elektrophorese in Filtrierpapier und Agar-Gel. (Clin. Chim. Acta **3**, 40–44, 1958.)

Lipoproteinfraktionen, die mittels präparativer Ultrazentrifugierung isoliert waren, wurden der Zonenelektrophorese in Filtrierpapier und Agargel unterzogen. Dabei erhielt man Übereinstimmung der Proteinfraktionen, dagegen nicht bei den Lipoproteinfraktionen. Die β-Lipoproteine wandern im Agar-Medium nicht im Bereich der β-Globuline. Von der α-Lipoproteinfraktion im Agar-Medium wandert ein Teil in der Albuminzone, ein anderer dagegen dem Albumin voraus. Die Ergebnisse werden diskutiert. Aus den Beobachtungen wird geschlossen, daß Agar-Elektrophorese anscheinend zuverlässiger einen α-Lipoproteinmangel aufdeckt als die Papierelektrophorese.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kandler, O.* (Dept. of Chem. and Radiation Lab., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Auftreten einer unbekannten radioaktiven Substanz nach kurzzeitiger Photosynthese in $^{14}CO_2$. (Arch. Biochem. Biophys. **73**, 38–42, 1958.)

Wurde Suspensionen von Chlorella in Kaliumbiphosphatlösungen nach kurzzeitiger Zufuhr von $^{14}CO_2$ durch Eintragen von $NaH^{14}CO_3$-Lösung in das System Kaliumcyanid in größerer Konzentration zugesetzt, so erfolgte sofortige Unterbrechung der $^{14}CO_2$-Aufnahme. Bei Fortsetzung der Belichtung während der wenigen Sekunden bis zur anschließenden Vornahme der Alkoholextraktion der Chlorella war eine starke Veränderung in der Verteilung der Radioaktivität zwischen den bei der Papierchromatographie des Auszuges erhaltenen Fraktionen gegenüber den Verhältnissen zu beobachten, die man vorfand, wenn die Belichtung bereits mit der Kaliumcyanidzugabe aufhörte. Nach Dephosphorylierung der als Diphosphate vorliegenden organischen Komponenten und erneuter Chromatographie dieser Substanzen traten zwei neue radioaktive Komponenten in den Diagrammen auf, bei denen es sich wahrscheinlich um die saure und die Lacton-Form einer Polyoxy-Säure handelt. Letztere steht möglicherweise in enger Beziehung zu den primären Produkten bei der CO_2-Fixierung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Augustinsson, K.-B.* (Inst. of Organic Chem. and Biochem., Univ. of Stockholm, Schweden). **Elektrophoretische Trennung und Klassifikation von Blutplasma-Esterasen. (Nature **181**, 1786–1789, 1958.)

Die Möglichkeit der Anwendung der Elektrophorese zur Trennung der verschiedenen im Blutplasma auftretenden Esterasen, wie A-Esterasen (Arylesterasen), B-Esterasen (aliphatische Esterasen, Lipasen), C-Esterasen (Cholinesterasen) wurde geprüft. Dabei fand man, daß in manchen Säugetierplasmen sämtliche drei Esterasetypen vertreten sind, in anderen jedoch nur zwei oder ein Typus allein. Die in den Plasmen der einzelnen Tierarten (insgesamt wurden 17 untersucht) festgestellten Esteraseverteilungen werden angegeben. Im menschlichen Plasma finden sich nur A- und C-Esterase.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hladovec, J.* u. *V. Mansfeld* (Forschungsinst. für Pharmazie u. Biochem., Praha, CSR). **Einfluß plasmatischer Inhibitoren auf die proteolytische und Prokoagulationsaktivität des Trypsins. (Coll. Czechoslov. Chem. Commun. **23**, 1796–1801, 1958; Chem.listy **52**, 325, 1958.)

Die Aktivität von Trypsin-Inhibitoren wurde im Plasma verschiedener Tierarten gemessen und die Bedeutungslosigkeit ihres Einflusses auf die Aktivierungswirkung des Trypsins bei der Blutgerinnung und daher auch teilweise auf die Toxizität des Trypsins bei der intravenösen Applikation festgestellt. In den Zonen des Elektrophoreogrammes wurde übereinstimmende Verteilung der proteolytischen und der Prokoagulationswirkung des Trypsins nachgewiesen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Austin, C. R.* und *J. E. Lovelock* (National Inst. f. med. Res., Mill Hill, London, Großbritannien). **Permeabilität der Membranen von Kaninchen-, Ratten- und Hamstereiern. (Expt. Cell. Res. **15**, 260–261, 1958.)

Neben bestimmten Unterschieden der Durchlässigkeit der Eimembranen verschiedenen Alters wird gefunden, daß Oophor und Zona pellucida aller drei Eier und der Mucinmantel jener des Kaninchens für 0,1% Toluidinblau und gesättigte Lösungen von Digitonin und Alcianblau permeabel, Mucinmantel beim Kaninchen und Zona pellucida von Ratten- und Kanincheneiern für 1% Heparin scheinbar impermeabel sind. Deutung: Größenordnung des Mol.-Gew. von Toluidinblau 300, Digitonin und Alcianblau 1200, Heparin 16000.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Emeis, C. C.* (Mikrobiol. Abtl., Inst. f. Gärungsgewerbe, Berlin N 65). **Die Gewinnung von Askosporenmassen von Saccharomyces-Arten auf Grund besonderer Oberflächeneigenschaften. (Naturwiss. **45**, 441, 1958.)

Die lipophile Oberflächenbeschaffenheit der Sporen läßt sich zu ihrer Trennung von den vegetativen Zellen ausnützen. Dazu werden sporulierende Hefekulturen mit Glaspulver im Homogenisator behandelt und die dabei durch Zerstörung der Askuswände freigesetzten Sporen quantitativ mit Paraffin ausgeschüttelt. Die Keimfähigkeit der Sporen wird durch die Paraffinbehandlung nicht beeinträchtigt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kratohvil, J., D. Alduković* u. *N. Muić* (Dept. of Phys. Biochem., School of Public Health, Fac. of Medicine, Univ. of Zagreb, and Dept. of Immunochem., Inst. for Med. Res., Yugoslav Acad. of Sci. and Arts, Mirogojska 4, Zagreb, Croatia, Jugoslawien). **Physikochemische Untersuchungen über die Wechselwirkungen zwischen Gift und

Gegengift. Vorläufige Untersuchungen mit Lichttransmissions- und Lichtstreuungsmessungen. (J. Polymer Sci. **30**, 155–167, 1958.)

Die Wechselwirkung zwischen Amodytes Schlangengift und dem entsprechenden Antivenin wurde durch Messung der Lichttransmission und der Lichtstreuung verfolgt. Es wurden der Einfluß des Konzentrationsverhältnisses Schlangengift/Antivenin, der Ionenstärke und des p_H-Wertes der Reaktionslösung und die Kinetik der Reaktion untersucht. Die Fällungskurve – Trübung gegen Verhältnis Gift/Gegengift – zeigt ein Maximum, welches, wie durch die Messung der hämolytischen Aktivität des Schlangengiftes und die antitoxische Stärke des Antivenins erwiesen wurde, dem Neutralisationspunkt entsprach. Natriumchlorid, Natriumsulfat und Ammoniumsulfat verhindern die Fällungsreaktion. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Fällung nimmt mit wachsender Salzkonzentration ab. Die Kurve Trübung vs. p_H-Wert zeigt im Bereich $p_H = 5$–8 ein flaches Maximum. Bei p_H-Werten unter vier und über zehn wird die Reaktion fast völlig blockiert. Lichtstreuungsmessungen ergaben für das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes des Schlangengiftes 28000, für das Antivenin, mit Pepsin hydrolysiert, 54000 und für das Gift-Gegengift-Aggregat 120000 bis 3100000, je nach dem Verhältnis Schlangengift/Antivenin.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Bücher, T.* u. *M. Klingenberg* (Inst. f. Physiolog. Chem d. Univ. Marburg). **Wege des Wasserstoffs in der lebendigen Organisation. (Angew. Chem. **70**, 552–570, 1958.)

Vielfalt und Ineinandergreifen der Redoxreaktionen im lebendigen Organismus sind Gegenstand dieser Arbeit. Die wichtige Rolle des Wasserstoffs beim gesamten Zellstoffwechsel wird zunächst durch die Darlegung der wesentlichen Vorgänge beim Abbau der Brennstoffe erörtert, daran schließt sich die Behandlung einiger Gruppen von Redoxsystemen in verschiedenen Räumen der Zellen und Gewebe und deren Beziehungen zur Biosynthese, Bioenergetik und zur Zellatmung an. Neue Ergebnisse werden mitgeteilt. Aus den Untersuchungen geht hervor, daß die Klärung von Fragen der dynamischen Biochemie weitgehend an den Fortschritt der Zytologie gebunden ist.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Tayeau, F.* u. *J. Marquevielle* (Faculté de Méd. et de Pharm. de Bordeaux, Lab. de Chim. Biolog. et Méd., Bordeaux, Frankreich). **Spezifischer Charakter der zweiten Phase der Antigen-Antikörper-Reaktion. (Bull. Soc. Chim. Biol. **40**, 1107–1115, 1958.)

Die Untersuchung der Antigen-Antikörper-Reaktion mit zwei verschiedenen Methoden zeigte, daß im Verlauf der zweiten Phase dieser Reaktion, der eigentlichen Ausfällung, spezifische Kräfte einwirken müssen. Die Resultate stehen im Widerspruch zu der klassischen Theorie *Bordets*, sind jedoch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Marrack* und *Heidelberger*.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Wacker, A.* (Biochem. Lab. im organ.-chem. Inst. d. Techn. Univ. Berlin-Charlottenburg). **Zur Entstehung des Lebens auf der Erde. (Angew. Chem. **70**, 519–526, 1958.)

Es wird eine zusammenfassende Darstellung der wesentlichsten Mitteilungen aus über 60 Vorträgen und Referaten gegeben, die auf dem internationalen Symposium im August 1957 in Moskau über „die Entstehung des Lebens auf der Erde" gehalten wurden. Ausgehend von der Beschreibung der Bildung einfacher organischer Verbindungen in einer angenommenen reduzierenden Uratmosphäre wird über eine Hypothese der Entstehung von Aminosäuren und Peptiden bzw. Proteinen und ihre experimentelle Bestätigung berichtet. Versuche mit Coazervaten und Protoplasten geben Einblick in die mögliche Entstehung von Struktur und Stoffwechsel. Experimentelle Untersuchungen der katalytischen Wirksamkeit verschieden komplizierter Eisenkatalysatoren zeigen, wie sich Biokatalysatoren wahrscheinlich entwickelt haben. Anschließend an eine Darstellung der Bildung verschiedener Stoffwechseltypen wird über Vergleiche von Eiweiß- und Nukleinsäurestrukturen berichtet.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Davies, J. T.* (Dept. of Chem. Engg., Univ. of Cambridge, England). **Adsorption von langkettigen Ionen. I. (Proc. Roy. Soc. A **245**, 417–428, 1958.)

Aus den vom Vf. früher abgeleiteten Gleichungen für die Adsorptionsgeschwindigkeit von Paraffinkettenionen $dn/dt = B_1 c_d\ (1 - \vartheta)$ und für die Desorptionsgeschwindigkeit $-dn/dt = B_2 n \exp [(ze\,\psi_0 - W)/kT]$ ergibt sich für die Adsorptionsisotherme

$$n = \frac{(B_1/B_2) c_d \exp [(W - ze\,\varphi_0)/kT]}{1 + c_d (B/B_2\, n_0) \exp [(W - ze\,\psi_0)/kT]} \quad [1]$$

Hierin bedeuten n die Zahl der adsorbierten langkettigen Ionen pro cm², n_0 dasselbe für den dicht gepackten Film, B_1 und B_2 Konstanten, $\vartheta = n/n_0$, c_d die molare Konzentration des langkettigen Salzes, W die Adhäsionsenergie der Paraffinkette an der Grenzfläche, z die Wertigkeit der langkettigen Ionen und ψ_0 das Grenzflächenpotential.

Wenn ψ_0 sehr klein ist, geht [1] in die *Langmuir*sche Adsorptionsisotherme über. Für kleine c_d und n ergibt sich aus [1] die Näherungsgleichung $\log_{10}(n/c_d) = \log_{10}(B_1/B_2) + (810\,\mathrm{m} - ze\,\psi_0)/2{,}3\,RT$, wobei m die Zahl der CH_2-Gruppen in der Paraffinkette ist. Diese Gleichung wird mit Hilfe von Messungen anderer Autoren über die Oberflächen- und Grenzflächenspannung von Natriumalkylsulfaten ohne und mit NaCl-Zusatz geprüft und bestätigt. Bei größeren ψ_0 (> 100 mV) und kleinen n ($< 10^{14}$) ergibt sich für die Grenzfläche Öl-Wasser die *Freundlich*sche Adsorptionsisotherme (vom Vf. nach *Küster*, Liebigs Ann. **283**, 360, 1894 benannt) als Näherungsgleichung, wobei der Exponent bei Anwesenheit eines Überschusses eines nicht grenzflächenaktiven Salzes $^1/_3$ beträgt, ohne Salzzusatz hingegen $^2/_3$. Auch diese Gleichung und die Werte der Exponenten werden an Hand der angegebenen Messungen bestätigt. Als Grenzfall für die Adsorption aus konzentrierten Salzlösungen ergibt sich die Isotherme von *Temkin* $n = b \ln c_d + \text{const.}$, wo b eine Konstante ist. Diese Gleichung dürfte sich jedoch mit Paraffinkettensalzen wegen des Eindringens der Gegenionen in den Adsorptionsfilm kaum bestätigen lassen.

H. Lange (Düsseldorf)

Davies, J. T.* (Dept. of Chem. Engg., Univ. of Cambridge, England). **Adsorption von langkettigen Ionen. II. (Proc. Roy. Soc. A **245**, 429–433, 1958.)

Ausgehend von den Berechnungen im Teil I (s. vorst. Ref.) werden Gleichungen für den Spreitungsdruck des adsorbierten Films π als Funktion von n und c_d abgeleitet. Für adsorbierte geladene Filme an der Grenzfläche Öl/Wasser ergibt sich aus der *Gibbs*schen Gleichung und der *Freundlich*schen Isotherme – gültig für $\psi_0 > 100\,\mathrm{mV}$ und $n < 10^{14}$ – unter Eliminierung von c_d die Zustandsgleichung $\pi A = 3\,kT$ ($A = 10^{16}/n$ = Fläche pro langkettiges Ion in Å^2), unabhängig davon, ob ein nicht grenzflächenaktives Salz zugesetzt ist oder nicht. Eliminiert man hingegen n, so erhält man ohne Salzzusatz $\log_{10}\pi = {}^2/_3 \log_{10} c_d + \log_{10}(3\,kTK)$, mit Salzzusatz $\log_{10}\pi = {}^1/_3 \log_{10} c_d + \log_{10}(3kTKc_i^{1/3})$, wobei c_i die Gesamtelektrolytkonzentration (1-1-wertige Ionen vorausgesetzt) ist. Diese beiden Gleichungen werden mit Hilfe der im Teil I erwähnten Grenzflächenspannungsmessungen mit Natriumdodecylsulfat ohne und mit NaCl-Zusatz geprüft und bestätigt, wobei sich auch für die Konstante K die theoretisch zu erwartenden Werte ergeben.

H. Lange (Düsseldorf)

Matijević, E.* u. *B. A. Pethica* (Dept. of Colloid Science, Free School Lane, Cambridge, Großbritannien). **Die Eigenschaften ionisierter monomolekularer Schichten. Teil 2. Die Thermodynamik der Ionendoppelschicht von Natriumdodecylsulfat. (Trans. Faraday Soc. **54**, 1390–1399, 1958.)

Aus der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannungskurven von Natriumdodecylsulfat (NaDS) – siehe vorstehendes Referat – wurden die molaren integralen Adsorptionswärmen für NaDS an der Grenzfläche Wasser/Luft ermittelt. Ferner wurde eine von dem Modell der diffusen elektrischen Doppelschicht nach *Derjagin, Verwey* und *Overbeek* ausgehende Theorie entwickelt, mit deren Hilfe man Werte für die Adsorptionswärmen berechnen kann. Diese Werte unterscheiden sich jedoch wesentlich von den aus den Messungen erhaltenen: sie haben entgegengesetztes Vorzeichen und geben die beobachtete Abhängigkeit von der Temperatur, der Flächendichte der adsorbierten NaDS-Moleküle und der Ionenstärke nicht wieder. Diese Diskrepanzen werden damit erklärt, daß in dem erwähnten Modell der diffusen Doppelschicht die Bildung von Ionenpaaren und die Änderung der Solvatationsenergie in der Nähe der Grenzfläche nicht mitberücksichtigt werden.

H. Lange (Düsseldorf)

Matijević, E.* u. *B. A. Pethica* (Dept. of Colloid Science, Free School Lane, Cambridge, Großbritannien). **Die Eigenschaften ionisierter monomolekularer Schichten. Teil 3. Die Thermodynamik der Ionendoppelschicht von Natriumoktanoat. (Trans. Faraday Soc. **54**, 1400–1407, 1958.)

Aus Oberflächenspannungs-Konzentrationskurven für Oktansäure in 0,1 n HCl und in 0,1 n NaOH bei 20, 40 und 60° C wurden die π, A-Kurven nach der *Gibbs*schen Gleichung berechnet. Die Differenz zwischen den auf NaOH und den auf HCl erhaltenen π-Werten wird als der elektrostatische Anteil π_e am Gesamtschub π für den ionisierten Film angesehen. Ein Vergleich der so erhaltenen Werte für π_e mit den nach einer Gleichung von *Davies* (Proc. Roy. Soc. [London] **A 208**, 224, 1951) berechneten Werten ergibt nur für große A eine annähernde Übereinstimmung; sie ist für 40° C am besten. Ferner wurden die aus den experimentellen Daten erhaltenen Adsorptionswärmen mit denen verglichen, die aus der Theorie der diffusen Doppelschicht nach den im Teil 2 (siehe vorstehendes Referat) abgeleiteten Gleichungen berechnet wurden. Für Oktansäure auf NaOH besteht bei großen A eine befriedigende Übereinstimmung, während bei kleineren A – etwa unterhalb 120 Å^2 – die auf beiden Wegen erhaltenen Werte sogar verschiedenes Vorzeichen annehmen. Die Abweichungen werden mit steigender Temperatur größer. Auch zwischen den aus den experimentellen Daten erhaltenen und den aus der Theorie der diffusen Doppelschicht berechneten Werten für den elektrischen Anteil an der Bildungswärme der Doppelschicht ergibt sich eine Abweichung. Die beobachteten Diskrepanzen werden, ebenso wie bei den im Teil 2 beschriebenen Untersuchungen, auf die Nichtberücksichtigung der Ionenpaarbildung und der Änderung der Solvatationsenergie an der Grenzfläche zurückgeführt. *H. Lange* (Düsseldorf)

Babbitt* (Information Branch, Natl. Res. Council, Ottawa, Canada). **Diffusion adsorbierter Molekeln. (Nature **182**, 201, 1958.)

Der Autor weist darauf hin, daß die von *Carman* angegebene Gleichung für die Diffusion unter einem Ausbreitungsdruck von ihm selbst bereits früher geprüft und als unzureichend zurückgewiesen wurde. Bei einer eigenen Diskussion der Diffusionsgleichungen (Canad. J. Res. A **28**, 449, 1950) gab *Babbitt* als dynamische Grundgleichung für die Diffusion eines adsorbierten Gases folgende Form an:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} + C_r U = 0.$$

Hierin bedeutet C_r einen Widerstandskoeffizienten und U die resultierende Geschwindigkeit für die Bewegung des adsorbierten Filmes auf der Oberfläche. Die in diese Gleichung eingeschlossene Voraussetzung, daß die Widerstandskraft pro Volumeneinheit unabhängig von der Anzahl der darin enthaltenen adsorbierten Molekeln sei, macht es notwendig, daß sich die Widerstandskraft pro Molekel mit $1/N$ ändert. Da es ganz natürlich ist, anzunehmen, daß die Widerstandskräfte proportional der Energie sind, mit denen die Molekeln an der Oberfläche festgehalten werden, ist zu erwarten, daß diese Gleichung nur auf solche Adsorptionen anwendbar ist, bei denen die Differentialwärmen umgekehrt proportional zur Anzahl der adsorbierten Atome sind. Ihre Anwendbarkeit auf die Diffusion adsorbierter Gase ergibt sich aus der Tatsache, daß sich die meisten Adsorptionswärmen ziemlich gut durch eine hyperbolische Kurve darstellen lassen. Für genauere Darstellungen ist deshalb ein Ausdruck für die Widerstandskraft notwendig, der exakter den gemessenen Adsorptionswärmen entspricht. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Carman, P. C.* (Natl. Chem., Res. Lab., Pretoria, Südafrikanische Union). **Diffusion adsorbierter Molekel. (Nature **182**, 201–202, 1958.)

In Erwiderung des Einwandes von *Babbitt* (s. vorstehendes Referat) weist der Autor darauf hin, daß bei eigenen Arbeiten festgestellt werden konnte, daß der in der vereinfachten Gleichung enthaltene Widerstandsfaktor in sämtlichen Fällen viel weniger variierte als der Koeffizient der Oberflächendiffusion und manchmal sogar eine deutliche Konstanz zeigte. Beispiele hierfür werden angegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Brenner, N. u. V. J. Coates (The Perkin-Elmer Corp., Norwalk, Conn., USA). **Molekelsiebe als Subtraktoren bei der Gaschromatographie.** (Nature **181**, 1401–1402, 1958.)

Synthetische Zeolithe des Molekelsiebtypus finden bereits weitverbreitete Anwendung bei der Gaschromatographie, besonders bei der Analyse leichter Gase, wie z. B. für die Sauerstoff-Stickstofftrennung. Eine weitere interessante Eigenschaft der Molekelsiebe ist ihr selektives Zurückhaltungsvermögen für *n*-Paraffine in Gemischen aus *n*-Paraffinen, iso-Paraffinen, cyclo-Paraffinen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Man fand, daß letztere ungehindert kurze (30 cm bis 1 m) Kolonnen von Molekelsieben von mit 5 Å Porendurchmesser bei Temperaturen von 60 bis 180° ungehindert passieren können, während die normalen Paraffine von C 3 bis C 11 dabei irreversibel adsorbiert werden. Dieses Verfahren erleichtert die schnelle Identifizierung der Banden von *n*-Paraffinen bei der Kohlenwasserstoffanalyse. Es ist nützlich für die Benzinanalyse, da *n*-Paraffine als Gruppe wesentlich für die Herabsetzung der Octanzahl sind. Es wird darauf hingewiesen, daß Molekelsiebe ähnliche selektive irreversible Adsorbierbarkeit auch im Hinblick auf andere homologe Reihen zeigen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

*Schwab, G. M. u. E. Killmann (Inst. f. phys. Chem. d. Univ. München). **Über die Beziehung zwischen Chemosorption und chemischer Aktivierung.** (Bull. Soc. Chim. Belge **67**, 305–343, 1958.)

Durch theoretische Diskussion der einfachen bimolekularen Austauschreaktion $H_2 + D_2$ wurde versucht, den Widerspruch zu klären, der gegenwärtig zwischen der Elektronentheorie der Aktivierungsenergie bei der heterogenen Katalyse besteht und der adiabatischen Auffassung der homogenen Reaktion. Dazu wurde die Aktivierungsenergie der homogenen Reaktion nach *London* berechnet, wobei man eine *Coulomb*sche Komponente berücksichtigte. Auf der Basis einer Kombination zwischen den Modellen für die Chemosorption von *Lennard-Jones* u. *Horiuti* wurde die Energie der adsorbierten Atompaare als Funktion ihres Abstandes ausgedrückt und dann in die Formel von *London* für die Aktivierungsenergie als die einem Sattelpunkt entsprechende Energie eingesetzt. Erwartungsgemäß ergibt sich dabei ein Absinken der Aktivierungsenergie für die Chemosorption. Anscheinend beeinflussen die bei der Adsorption beteiligten Parameter, wie z. B. die Energiedifferenz zwischen dem *Fermi*-Austauschniveau, die Aktivierungsenergie nur indirekt in dem Maße, wie sie die Dissoziationsenergie der adsorbierten Atompaare verringern. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

*Schulz, K. F. u. M. J. Herak (Institute for Med. Res., Yugoslav Academy of Sci. and Arts, u. Inst. „Ruder Bošković", Zagreb, Croatia, Jugoslawien). **Adsorption von Thorium durch Silberhalogenid- und Silberrhodanidsole.** (Croat. Chem. Acta **30**, 127–133 (1958.)

Die Menge des adsorbierten Thoriums durch frisch bereitete, koagulierte Silberhalogenid- und Silberrhodanidsole wurde radiometrisch durch Zusatz von ^{234}Th bestimmt. Es wurde gefunden, daß die Adsorption von Thorium durch positiv geladene Sole weit häufiger auftritt als durch negativ geladene. Bei Gegenwart von Sulfaten soll die Adsorption durch negativ geladene Sole zurückgedrängt werden, während die Anwesenheit von SO_4^{--}-Ionen auf die Adsorption durch die positiv geladenen Sole keinen Einfluß zu haben scheint. Eine Abhängigkeit von der Acidität der „Lösungen" ist dahingehend festzustellen, daß mit steigendem p_H-Wert die Adsorption zunimmt. Die adsorbierte Menge von Thorium ist bei den koagulierten Solen von AgCl, AgBr und AgJ nahezu gleich, während bei Silberrhodanid die Adsorption geringer ist. In allen Fällen erfolgte die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes in weniger als fünf Minuten. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

*MacIver, D. S., P. H. Emmett u. H. S. Frank (Mellon Institute, Univ. Pittsburgh, Pa., USA). **Die Adsorption von Alkanen an Siliziumdioxyd-, Aluminiumoxyd- und Aluminium-Siliziumdioxyd-Katalysatoren.** (J. Phys. Chem. **62**, 935–942, 1958.)

Es wurden Versuche ausgeführt über die Adsorption von niedermolekularen Alkanen an $SiO_2 \cdot Al_2O_3$-Katalysatoren und verwandten Materialien. Die Messungen wurden nach einer volumetrischen und nach einer radiochemischen Methode durchgeführt. Die Adsorption von Propan und *n*-Butan bei 760 mm Hg und von Isobutan bei 760 und 4 mm Hg an $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ wurde nach der ersten Methode gemessen. Man fand, daß über einen Temperaturbereich von 100–350° die Adsorption kontinuierlich abnimmt, wenn die Temperatur steigt. Es konnte mit dieser Methode keine Chemisorption festgestellt werden. Die empfindlicheren radiochemischen Versuche ergaben, daß $SiO_2 \cdot Al_2O_3$, das bei 500° C getrocknet war, 0,003 ccm/g Isobutan chemisorbiert. Spuren von Wasser oder Metallionen machen die Katalysatoren gegen eine Isobutanadsorption unempfindlich. Siliziumdioxyd und Aluminiumdioxyd adsorbieren nur etwa ein Zehntel der Menge Isobutan wie die Anlagerungsverbindungen von beiden. Ferner ist die Adsorption von Alkanen an SiO_2 vollständig reversibel, während sie bei Al_2O_3 irreversibel verläuft. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

*Delahay, P. und Ch. T. Fike (Coates Chem. Lab., Louisiana State Univ. und Oak Ridge Inst. of Nuclear Studies). **Durch Diffusion bestimmte Adsorptionskinetik – Die Ebene und die wachsende Kugel.** (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2628–2630, 1958.)

Berechnungen über die Kinetik der Adsorption wurden mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine durchgeführt. Zuerst wurde der Fall einer Ebene betrachtet, die mit einer unendlich dicken Schicht der Lösung, aus der die Adsorption erfolgt, in Berührung steht. Es ergab sich u. a., daß der Quotient Γ_t/Γ_e bei sehr kleinen Konzentrationen C° in der Lösung sich nur wenig mit C° ändert (Γ_t = Adsorption zur Zeit t, Γ_e = Gleichgewichtsadsorption). Für $\Gamma_m = 5 \cdot 10^{-10}$ Mol/cm² und $D = 5 \cdot 10^{-6}$ cm² · sec^{-1} stellt sich das Adsorptionsgleichgewicht praktisch in weniger als 1 sec ein, wenn $C^\circ \geqq 10a$ ist (a = Konzentration, bei welcher die bei $C^\circ = 0$ an die Isotherme gelegte Tangente die Höhe der Sättigungsadsorption Γ_m erreicht; D = Diffusionskoeffizient). An einer wachsenden Kugel – z. B. bei einer Quecksilbertropfelektrode – stellt sich das Gleichgewicht etwas langsamer ein. *H. Lange* (Düsseldorf)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

*Laitinen, H. A. und W. J. Subcasky (Noyes Chem. Lab., Univ. of Illinois, USA). **Der Einfluß adsorbierter Filme auf die Kinetik von Elektrodenreaktionen.** (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2623–2628, 1958.)

Der Einfluß von grenzflächenaktiven Stoffen, und zwar von *n*-Oktylalkohol, *β*-Naphthol und Campher, auf den Durchtrittsfaktor α und auf die Elektronendurchtritts-Geschwindigkeitskonstante k_0 wurde aus den Strom-Spannungskurven an der Quecksilbertropfelektrode für eine Reihe von irreversiblen Elektrodenreaktionen untersucht, und zwar für die Reduktion von Ni^{2+} in $NaClO_4$-Lösungen, die Reduktion von Ammoniak- und Aminkomplexen des Cu^{2+}, die Reduktion und Oxydation der entsprechenden Komplexe des Cu^{+}, die Reduktion der Chloro-Komplexe von Sn^{4+} und Sn^{2+} und die Reduktion des Jodat-Ions. Im allgemeinen wird k_0 durch die grenzflächenaktiven Stoffe herabgesetzt. *H. Lange* (Düsseldorf)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Broda, A.* und *M. B. Chodkowska* (Inst. of Synthetic Fibers, Lodz, Polen). **Das Problem der Koazervation von Polymeren. (J. Polymer Sci. **30**, 639–644, 1958.)

Es wird eine Beziehung zwischen der Konzentration des Polymeren in der ausgefällten Phase und den Eigenschaften des Systems abgeleitet. Diese Beziehung läßt erkennen, daß für jedes Polymer eine Trennung in zwei flüssige Phasen erhalten werden kann, die der Definition für Koazervate entspricht. Es wird darauf hingewiesen, daß es nicht immer gerechtfertigt ist, Koazervation als ein Sonderphänomen zu betrachten. Experimentelle Ergebnisse von Untersuchungen an den Systemen Äthandiol-Wasser-Phenol-Polyamid und Aceton-Methanol-Benzol-Polystyrol werden mitgeteilt. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Hunyar, A.* und *E. Wiesner* (Deutsche Akad. der Wissensch. zu Berlin, Inst. für Faserforsch., Teltow-Seehof). **Über Phasentrennung bei kolloiden Lösungen makromolekularer Gemische. (J. Polymer Sci. **30**, 645–650, 1958.)

Es ist bekannt, daß Mischungen von Polymeren im gleichen Lösungsmittel in sehr vielen Fällen zu Phasentrennungen neigen. Solche Lösungen sind immer kolloide Lösungen, bei denen kolloide Bereiche verschiedener Konzentration der einzelnen Komponenten nebeneinander vorliegen. Diese kolloiden Bereiche vereinigen sich dann zu getrennten Phasen, wenn die bei der Vereinigung geleistete Arbeit die Oberflächenenergie der kolloiden Bereiche übertrifft. Durch Erhöhung der Oberflächenspannung des Lösungsmittels mit geeigneten Zusätzen von Lösungsmitteln für das Polymer oder Zusätzen, die nur einige, oder solchen, die keines der Polymeren zu lösen in der Lage sind, die aber in jedem Falle die Oberflächenspannung erhöhen, kann man erreichen, daß für längere Zeit die kolloiden Lösungen stabil bleiben und keine Phasentrennung eintritt.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

b) Emulsionen

Mukerjee, L. N.* und *J. P. Barthwal* (Chem. Dept., Lucknow, Indien). **Gemischte Emulgiermittel. Teil II. (Z. physik. Chem. **209**, 30–41, 1958.)

Die Arbeit befaßt sich teils mit der gleichzeitigen Anwendung eines kolloidal gelösten und eines festen Emulgators, teils mit dem Gebrauch von Mischungen zweier fester Emulgatoren, von denen der eine den Öl-in-Wasser-Typ (*O/W*), der andere den Wasser-in-Öl-Typ (*W/O*) hervorruft. Der Zerfall der Emulsionen wurde durch Bestimmung der Größenverteilung der Öltröpfchen zu verschiedenen Zeiten nach der Herstellung der Emulsion verfolgt. Der kolloidal gelöste Emulgator war Natriumoleat. Als feste *O/W*-Emulgatoren dienten Aluminiumhydroxyd und Bentonit, als *W/O*-Emulgatoren Ruß und Colophonium. *O/W*-Emulsionen von je 40 ml Mineralöl in 60 ml m/50 Natriumoleat werden bei gleichzeitiger Anwesenheit eines der beiden festen *O/W*-Emulgatoren gröber. Ihre Stabilität nimmt mit steigenden Mengen des festen Emulgators erst ab, dann zu. Die Wiederzunahme wird darauf zurückgeführt, daß die festen Emulgatoren stärker adsorbiert werden als das kolloidal gelöste Natriumoleat.

Durch Zugabe eines festen *W/O*-Emulgators zu *O/W*-Emulsionen, die einen festen *O/W*-Emulgator enthalten, wird die Stabilität herabgesetzt. Die beiden Typen von Emulgatoren wirken also antagonistisch. Bei genügendem Überschuß des *W/O*-Emulgators wird schließlich eine mäßig stabile *W/O*-Emulsion erhalten.

H. Lange (Düsseldorf)

c) Aerosole und Schäume

Riese, W. A.* (Zürich, Schweiz). **Vinyl-Plastigele. (Kunststoffe **48**, 436–440, 1958.)

Dispersionen geeigneter Vinylchlorid-Polymerisate und Mischpolymerisate in Weichmachern werden allgemein als Plastisole bezeichnet. Diese PVC-Pasten können durch Zugabe von Verdickungsmitteln wie Metallseifen, Carbonaten oder Silikaten so zu Plastigelen verfestigt werden, daß sie unter den für Plastisole notwendigen Ausschmelztemperaturen nicht zerfließen. Unter Druck und bei Raumtemperaturen können die Plastigele auf beliebige Weise verformt und ohne Deformation eingebrannt werden. Die Herstellung der Plastigele wird in ihren Grundzügen beschrieben und die Bedeutung der Weichmacher, der Gelierungsmittel, der Füllstoffe sowie der Verarbeitungsweise erläutert. Als Anwendungsbeispiele werden zwei Rezepturen angegeben. *A. Giller* (Wiesbaden)

Richardson, J. F.* u. *E. R. Wooding* (Dept. of Chem. Engg., Imperial Coll., London S.W. 7, Großbritannien). **Konzentrationsänderungen in einem Aerosol. (Chem. Engg. Sci. **7**, 51–59, 1957.)

Zur Messung der Teilchengröße und der Konzentration in einem Aerosol wurden optische Methoden entwickelt. In einer kleinen Probe eines monodispersen Aerosols wurde die Konzentration der Teilchen als Funktion der senkrechten Höhe und der Zeit gemessen. Mit dem Meßergebnis wurde die Differentialgleichung für die Konzentrationsverteilung in einem System von Teilchen bestätigt, wie sie sich aus dem Zusammenwirken der *Brown*schen Bewegung und der Gravitation ergibt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

d) Assoziationskolloide

Harris, J. C.* (Monsanto Chemical Company, Res. Dept., Dayton O., USA). **Solubilisation – eine mizellare Erscheinung. (J. Am. Oil. Chem. Soc. **35**, 428–435, 1958.)

Es wird eine Übersicht über den Mechanismus der Solubilisation, über den Einfluß der Molekülstruktur des solubilisierenden und des solubilisier-

ten Stoffes sowie über die Wirkung von neutralen und alkalischen anorganischen Salzen auf die Solubilisation gegeben. Ferner wird ausgeführt, daß die Solubilisation eine – wenn auch verhältnismäßig geringfügige – Rolle bei praktischen Wasch- und Reinigungsvorgängen spielt.

H. Lange (Düsseldorf)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nukleinsäuren, Kautschuk)

Hausmann, W.* u. *L. C. Craig* (Lab. Rockefeller Inst. New York, N.Y., USA.). **Die Gegenstromverteilung von Serumalbumin. (J. Am. Chem. Soc. **80**, 2703–2710, 1958.)

Die Fraktionierung einer Reihe von Proteinen durch die Methode der Gegenstromverteilung war bereits früher durchgeführt worden. Die Autoren wandten das Verfahren auch auf Serumalbumin an und stellten fest, daß ein System mit Trichloressigsäurezusatz zur Verteilung geeignet ist. Denaturierung trat bei dieser Behandlungsweise nicht auf. Im Vergleich zur Rechnung wurde eine viel zu geringe Bandenbreite festgestellt, und eine theoretische Begründung für diesen Befund wird gegeben.

H. Barthel (Frankfurt a. M.)

Steinrauf, L. K.* u. *W. B. Dandliker* (Dept. of Bioch., Univ. of Washington, USA.). **Ein Studium über die Reaktion der Disulfidgruppen von Rinderserumalbumin bei der Hitzedenaturierung. (J. Am. Chem. Soc. **80**, 3833–3835, 1958.)

0,6%iges, auf 100° erhitztes Rinderserumalbumin fällt beim isoelektrischen Punkt aus. Durch Behandlung mit Säure oder Lauge kann der Niederschlag jedoch wieder in Lösung gebracht werden, wenn die Erhitzungsdauer 30 Sekunden nicht überschreitet. Von einer mit 83%iger Essigsäure behandelten und wieder vollständig aufgelösten Probe von denaturiertem Serumalbumin wurden bei den Ultrazentrifugenaufnahmen Komponenten mit höherer Sedimentationskonstante festgestellt, und daraus schließt man auf eine Aggregation. Auch die Viskositätszahl und die Abbaugeschwindigkeit mit dem Ferment Trypsin lagen beim denaturierten Protein höher als beim nativen.

Weil Niederschläge, die bei der Denaturierung mit Quecksilberionen entstanden, wieder aufgelöst wurden, lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen: Aggregation setzt durch Verknüpfung von 2 Molekülen ein, indem eine SH-Gruppe des einen mit der SS-Bindung des anderen reagiert. Hg-Ionen greifen an der SH-Gruppe an und verhindern die Bildung des SS-Polymeren.

H. Barthel (Frankfurt a. M.)

Kolthoff, I. M.*, *A. Anastasi* u. *B. H. Tan* (School of Chem., Univ. of Minnesota, USA.). **Reaktionsfähigkeit von Sulfhydryl und Disulfidgruppen in Proteinen. II. Reaktionsfähige Disulfidbindungen und ihr Einfluß auf die Änderung der Viskosität und optischen Rotation bei denaturiertem und nativem Rinderserumalbumin. (J. Am. Chem. Soc. **80**, 3235–3240, 1958.)

Mit einer $HgCl_2$-Lösung wurden amperometrische Titrationen der SH-Gruppen von nativem und mit Sulfit reduziertem Rinderserumalbumin durchgeführt. Dabei reagieren je 2 Mole Sulfhydrylgruppen mit einem Mol Quecksilberchlorid. Wird das Protein nach einer in der Arbeit angegebenen Vorschrift beim p_H-Wert 6 und bei Gegenwart von Sulfit behandelt, dann läuft die Reduktion nur bis zu einer Gleichgewichtskonzentration an SH-Gruppen. In 4 M Guanidinhydrochlorid wurden dabei 11 SH-Gruppen, beim nativen Serum-Albumin gar keine titriert, während das Protein insgesamt 17 Disulfidbindungen besitzt.

Werden 11 SS′-Bindungen gelöst, dann erhöht sich die Viskosität, die Reaktion der restlichen SS-Gruppen hat jedoch keinen Einfluß auf die Viskosität. In Guanidin-denaturierten Lösungen beträgt die optische Rotation — 101°, ein Wert, der auch bei der Reduktion der Disulfidgruppen gemessen wurde.

Aus den Meßergebnissen können Schlüsse auf die Struktur von nativem und denaturiertem Serum-Albumin gezogen werden.

H. Barthel (Frankfurt a. M.)

Kolthoff, I.* u. *A. Anastasi* (School of Chemistry of Univ. Minnesota, USA). **Die Reaktionsfähigkeit der Sulfhydryl- und Disulfidgruppen in Proteinen. III. Oxydation der SH-Gruppen in nativem und denaturiertem Serum-Albumin vom Rind mit Ferricyanid. (J. Amer. Chem. Soc., **80**, 4248–4250, 1958.)

Die Sulfhydrylgruppen des Rinderserumalbumins werden im nativen Zustand von Ferricyanid nicht angegriffen, doch tritt Oxydation ein, wenn das Protein mit Harnstoff oder Guanidin-HCl denaturiert wurde. Ferricyanid ist in seiner Oxydationswirkung nicht spezifisch; daß neben anderen reaktionsfähigen Gruppen trotzdem auch ein Teil der SH-Gruppen mitoxydiert werden, ist aus der amperometrischen Titration mit Hg^{2+}-Ionen zu schließen. Die Oxydationsgeschwindigkeit nimmt für $p_H = 9$ höhere Werte an als für $p_H = 7$, außerdem hängt sie noch vom Denaturierungsagens ab. Cu^{2+}-Ionen in Gegenwart von Denaturierungsmitteln bewirken eine zusätzliche Beschleunigung. Viskositätsmessungen liefern einen weiteren Beweis für die Bildung von Disulfiden bei der Oxydation. Die Autoren halten die Denaturierung unter diesen Bedingungen für reversibel, denn frisch denaturierte Lösungen, fünffach verdünnt, lassen sich von Ferricyanid nicht mehr oxydieren.

H. Barthel (Frankfurt a. M.)

Cann, J. R.* (Dept. of Biophysics, Univ. of Colorado, USA). **Die Wirkung von bindenden Ionen und anderen kleinen Molekülen auf die Proteinstruktur. IV. Zwei elektrophoretisch unterscheidbare Typen der Wechselwirkung von Rinderserumalbumin mit sauren Medien. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4263–4264, 1958.)

Bereits in früheren Arbeiten mit relativ hoch konzentrierten Albuminlösungen und Essigsäure/Na-Acetat haben der Autor und Mitarb. festgestellt, daß sich bei der Elektrophorese die Geschwindigkeit der wandernden Komponenten und die Fläche unter den einzelnen Kurven ändern, wenn die Konzentration an Puffer und Säure variiert wird. Der Effekt wurde interpretiert als eine über verschiedene Zwischenzustände verlaufende Bindung des Proteins an die Säure.

Aoki und *Foster* haben ein ähnliches Verhalten an verhältnismäßig verdünnten Serumalbuminlösungen bei Gegenwart von NaCl–HCl beobachtet und diesen Befund mit einer reversiblen p_H-abhängigen Umwandlung des Proteins erklärt. In der Arbeit wird der Beweis erbracht, daß die Verschie-

bung der Fronten einzelner Komponenten während der Elektrophorese von konzentrierten Albuminlösungen mit Essigsäure-Natriumacetat und verdünnten mit Salzsäure-Kochsalz nicht die gleichen Ursachen hat, wie zuerst angenommen wurde, sondern zwei wohl zu unterscheidende Typen der Wechselwirkung von Säuren und ihren Salzen mit dem Protein zu berücksichtigen sind.

H. Barthel (Frankfurt a. M.)

Hill, T. L.* (Dept. Chem. Univ. Oregon, USA). **Osmotischer Druck, Proteinlösungen und aktiver Transport II. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2923–2926, 1958.)

Statistische, thermodynamische Beziehungen werden für Lösungen abgeleitet, die durch eine Membran getrennt sind und zwei Ionenarten enthalten, die nicht miteinander im Gleichgewicht stehen. Lösungen mit solchen Eigenschaften bestehen z. B. aus einer kleinen Ionensorte und Proteinmolekülen, für die eine Membran undurchlässig ist. Das unterschiedliche chemische Potential der Lösungen gibt zu einem „aktiven Transport" durch die Membran Veranlassung. Für einen Spezialfall werden die osmotischen Drucke und das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten errechnet, indem die *Donnan-* und *McMillan-Mayer*-Methode zweckmäßig abgeändert wird.

H. Barthel (Frankfurt a. M.)

Težak, B., R. Wolf* u. *S. Kratohvil* (Lab. de Chimie-Physique, Faculté des Sciences, Univ., Zagreb, Jugoslawien). **Das Verhalten einiger schwerlöslicher Salze in einem wäßrigen Gelatinemedium. (J. Chim. phys. **55**, 307–314, 1958.)

Um gegenseitige Störungen zwischen den zahlreichen Faktoren auszuschließen, die bei Diffusionen zu berücksichtigen sind, die zu Fällungen führen, wie z. B. den Konzentrationen, den individuellen Eigenschaften der Komponenten des Systems, der Diffusionszeit und den damit zusammenhängenden Größen, wurde der Fällungsprozeß in isolierten Systemen bei einer Reihe von Konzentrationen untersucht, die etwa den bei Diffusionen auftretenden entsprechen. Besonders diskutiert wird die Art der Wirkung von Gelatine auf wäßrige Silberhalogenidsysteme, wie solche aus $Ag_2Cr_2O_7$ + NaCl + HNO_3 und $FeCl_3$ + NaCl + HCl oder NaOH. Dabei zeigte es sich deutlich, daß schwache Konzentrationsänderungen bei einer Komponente eine deutliche Veränderung in der Art der verschiedenen Strukturen bewirken können. Für das System $FeCl_3$ + NaCl + HCl oder NaOH in wäßriger Gelatine ließen sich die einzelnen bestimmenden Faktoren durch ein dreidimensionales Modell veranschaulichen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Roux, D. G.* (Leather Inds. Res. Inst., Rhodes Univ., Grahamstown, Großbritannien). **Molekulargewicht kondensierter Tannine als Faktor, der ihre Affinität zu Kollagen bestimmt. (Nature **181**, 1793 bis 1794, 1958.)

Bei einer Untersuchung der Beziehung zwischen chromatographischem Verhalten und mittlerem Molekulargewicht „kondensierter" Gerbstoffraktionen wurde festgestellt, daß im Molekulargewichtsbereich zwischen 550 und 3200 bei Gerbstoffen aus der Rinde von Acacia mollissima und im Intervall zwischen 790 und 2350 von solchen, die aus Schinopsis spp. gewonnen wurden, einem stufenweisen Molekelgewichtsanstieg eine Abnahme der R_F-Werte im wäßrigen Medium parallelläuft. Ähnliches Verhalten wurde für ein Verteilungsgemisch aus *n*-Butanol-Essigsäure und Wasser (6:1:2) gefunden. Es zeigte sich deshalb, daß unter den Bedingungen von „Adsorption" und „Verteilung" eine lineare Beziehung zwischen dem mittleren Molekulargewicht solcher typischer „kondensierter" Gerbstoffraktionen und ihrem R_M-Werte (definiert als $\log\left(\frac{1}{R_F} - 1\right)$) besteht. Da diese Substanzen die gleichen relativen Affinitäten zu Kollagen und verschiedenen modifizierten Kollagensubstraten zeigen wie gegenüber Zellulose, wurde vermutet, daß auch eine ähnliche Beziehung zwischen den R_M-Werten an Kollagensäulen und dem Molekulargewicht der Gerbstoffe bestehen muß, was auch bestätigt werden konnte. Man schließt daraus, daß physikalische Kräfte zwischen Gerbstoffen und Zellulose, bzw. Kollagen, betätigt werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Šorm, F.* u. *B. Keil* (Dept. of Biochem., Inst. of Chem., Czechoslovak. Acad. of Sci., Praha, CSR). **Über Proteine. 50. Grundprinzipien der Struktur der Ribonuklease. (Coll. Czechoslov. Chem. Commun. **23**, 1575–1578, 1958.)

In der Mikrostruktur der Ribonuklease treten gewisse Unregelmäßigkeiten auf. So liegt Wiederholung einiger Di- und Tripeptidsequenzen und identischer Peptidgruppierungen mit Einschiebung von Aminosäuren und Überkreuzung von Sequenzen vor. Es wird die Möglichkeit der Wiederholung von Peptidfragmenten in umgekehrter Reihenfolge diskutiert. Die Häufigkeiten der Lysinreste entsprechen etwa Doppelwindungen in der α-Helix. Aus einem Vergleich der verschiedenen Sequenzentypen mit dem relativen Aminosäuregehalt wird auf eine deutliche Selektivität bei der gegenseitigen Bindung der Aminosäuren in Ribonuklease geschlossen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Cetini, G.* u. *F. Ricca* (Univ., Torino, Italien). **Fällungschromatographie durch Diffusion in Gelen. IV. (J. Chim. phys. **55**, 315–319, 1958.)

Im Rahmen einer größeren Untersuchungsreihe wurde der Mechanismus der Trennung verschiedenartiger Niederschläge untersucht. Es wird hier über die Ergebnisse von Diffusionsversuchen mit $FeCl_3$ und $ZnCl_2$ in K_2HPO_4-haltiger Gelatine berichtet, wobei man durch Verwendung von ^{32}P die Konzentrationskurven der Phosphate aufnehmen konnte. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Huque, M. M., D. A. I. Goring u. *S. G. Mason*, (Phys. Chem. Div., Pulp and Paper Res. Inst. of Canada, u. Chem. Dept., McGill Univ., Montreal, Que., Canada). **Molekelgröße und -konfiguration von Zellulosetrinitrat in Lösung.** (Canad. J. Chem. **36**, 952–969, 1958.)

An verschiedenen Fraktionen und zwei unfraktionierten Proben von Zellulosetrinitrat wurden Viskositäts- und Lichtstreuungsmessungen durchgeführt. Diese Präparate waren aus gebleichter und ungebleichter Ramiefaser, sowie aus Baumwollhadern gewonnen. Als Lösungsmittel fanden Aceton und Äthylacetat Verwendung. Die Viskositätsbestimmungen wurden in einer entwickelten Spezialapparatur ausgeführt, während die Lichtstreuungsmessungen im *Brice-Phoenix*-Lichtstreuungsphotometer erfolgten, für das man eine zur Ultrazentrifugierung geeignete Küvette entwickelt hatte. Der untersuchte Molekulargewichtsbereich lag zwischen $6{,}5 \times 10^5$ und 25,0

$\times 10^5$. Die Beziehung zwischen dem Z-Mittelwert des Quadrates des Gyrationsradius S_Z^2 und dem Z-Mittelwert des Molekulargewichtes verlief in beiden Lösungsmitteln nahezu linear. Das Verhältnis S_0^2/M_Z (worin (S_0^2) den Wert von S_Z^2 in ungestörtem Zustande bedeutet) fand man als konstant in Aceton, doch stieg es mit M_Z in Äthylacetat an. Dies zeigte, daß – welche willkürliche Knäuelkonfiguration auch auftrat – stets ein Konfigurationsübergang in Äthylacetat im untersuchten Molekulargewichtsbereich eintrat. Der Exponent a in der Beziehung zwischen der Grenzviskosität und dem Molekulargewicht wurde als < 1 gefunden, doch war er in beiden Lösungsmitteln nahezu gleich. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Loucheux, C., G. Weill* u. *H. Benoit* (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, Frankreich). **Theoretische und experimentelle Untersuchung des von kettenförmigen Makromolekülen in guten Lösungsmitteln gestreuten Lichtes. (J. Chim. phys. **55**, 540–546, 1958.)

Die *Debye*sche Formel, die die Streuintensität als Funktion der Beobachtungsrichtung angibt, wurde für den Fall makromolekularer Lösungen in einem guten Lösungsmittel verallgemeinert. Die Analyse der dabei erhaltenen Kurven gestattet die Ermittlung des Koeffizienten a im Viskositätsgesetz. In diesem Falle läßt sich auch die Polydispersität der Probe durch Untersuchung des asymptotischen Verlaufes von P^{-1} (Θ) bestimmen. Diese Methode wurde auf ein Polystyrolpräparat mit einem Partikelgewicht von 9×10^6 in Benzollösung und als Vergleich in Cyclohexan angewandt (bei 34°). Dabei ergab sich befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ehrenberg, A.* u. *K. Dalziel* (Biochem. Dept., Nobel Inst., Stockholm, Schweden). **Das Molekulargewicht von Pferdeleber-Alkoholdehydrogenase. (Acta Chem. Scand. **12**, 465–469, 1958.)

Das Molekulargewicht von sehr gut gereinigter Pferdeleber-Alkoholdehydrogenase wurde zu 83300 bestimmt. Dieser Wert ist abgeleitet aus einem Sedimentationskoeffizienten von 5,11 S bei unendlicher Verdünnung, einem Diffusionskoeffizienten von 5,96 F bei niedriger Proteinkonzentration und einem partiellen spezifischen Volumen von 0,75. Titrationen mit DPNH, die durch Messung der Extinktion bei 340 mμ verfolgt wurden, bestätigen, daß zwei Moleküle des Coenzyms pro Molekül Apoprotein gebunden sind.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Cassel, J. M.* (Nat. Bureau of Standards, Washington, D. C., USA). **Hitzeabbau des Kollagens. (J. Amer. Leather Chem. Assoc. **53**, 507–524, 1958.)

Gereinigtes Kollagen aus Rinderhaut, das bei Temperaturen von 125° bis 170° C im Vakuum, an der Luft und in Sauerstoffatmosphäre während einer Zeitdauer von 3 Tagen erhitzt wurde, zeigte verringerte Adsorptionsfähigkeit gegenüber Wasserdampf und erhöhte Wasserlöslichkeit. Die Infrarotspektren der am stärksten abgebauten Präparate wiesen geringe Änderungen auf. Durch quantitative papierchromatographische Analyse wurde festgestellt, daß bei einer Reihe von Aminosäuren Mengenverluste auftreten. Davon sind besonders Methionin, Serin, Threonin und Tyrosin betroffen. Kollagen, das 3 Tage lang in Luft von relativen Feuchten zwischen 20% und 90% auf 100° C erhitzt wurde, zeigte zwar erhöhte Wasserlöslichkeit, aber eine relativ geringe Änderung der Aminosäurenzusammensetzung. Die durch Erhitzen bei hohen relativen Feuchten erhaltenen wasserlöslichen Fraktionen besitzen ein etwas höheres Molekulargewicht als die durch Erhitzen in trockener Atmosphäre gewonnenen Fraktionen.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Caro, W.* u. *W. Beitz* (Physikal.-chem. Inst. d. Humboldt-Univ., Berlin). **Das Verhalten von Hämoglobin und seinen Derivaten in organischen Lösungsmitteln. 2. Mitteilung: Denaturierung und Stabilisierung von Rinder-Methämoglobin in Aethanol-Wassergemischen. (Z. physik. Chem. **209**, 63 bis 93, 1958.)

Es werden Denaturierungsversuche mit Rinder-Methämoglobin in elektrolytfreien Aethanol-Wasser-Gemischen mit teilweise sehr hohem Alkoholgehalt beschrieben. In keinem Fall konnte ein vollständiges Ablaufen der Denaturierungsreaktion gefunden werden, woraus geschlossen wird, daß die Vorgänge aus einem Ineinandergreifen von denaturierenden und stabilisierenden Prozessen bestehen. Der Einfluß der Temperatur und der Alkohol- und Proteinkonzentration wurde untersucht. Es werden kinetische Gleichungen aufgestellt, in denen die Verknüpfung von denaturierenden und stabilisierenden Reaktionen berücksichtigt ist. Mit diesen Gleichungen lassen sich das Ausmaß der Denaturierung unter verschiedenen Bedingungen, die einzelnen Aktivierungsenergien und eine Reihe anderer Größen bestimmen.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Ehrlich, P.* u. *P. Doty* (Gibbs Lab., Dept. of Chem., Harvard Univ., Cambridge, Mass., USA). **Die alkalische Denaturierung von Desoxyribonukleinsäure. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4251–4255, 1958.)

Desoxyribonukleinsäure (DNS) aus Kalbsthymus wurde Sedimentations-, Viskositäts- und Lichtstreuungsmessungen im p_H-Gebiet zwischen 7 und 12,5 unterworfen. In einer Lösung der Ionenstärke 0,15 tritt in der Nähe von $p_H = 11{,}7$ eine scharfe Änderung der molekularen Konfiguration ein. Oberhalb von $p_H = 11{,}9$ ist die Änderung vollständig: Die DNS besitzt wieder ihr ursprüngliches Molekulargewicht, die Ausdehnung der Molekel ist jedoch geringer. 10fache Verringerung der Viskositätszahl, 12%iger Anstieg der optischen Dichte bei 259 mμ, fast dreifache Verkleinerung des Radius und Invarianz der Hauptsedimentationskonstanten sind im wesentlichen identisch mit den Änderungen, die bei saurer Denaturierung der DNS bei $p_H = 3{,}1$ und bei der Hitzedenaturierung beobachtet werden. Die alkalisch denaturierte DNS erfährt eine starke molekulare Ausdehnung, wenn die Ionenstärke unter 0,005 absinkt. Unter gleichen Bedingungen vorgenommene Lichtstreuungsmessungen zeigen, daß die Konfiguration der nativen DNS unverändert bleibt. Die Ergebnisse sind im Einklang mit dem Bild von der gestreckten, relativ starren Doppelkette der nativen DNS und den statistisch verknäulten, hochflexiblen Ketten der denaturierten Nukleinsäure.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Ehrenpreis, S., M. Laskowski, jr., T. H. Donnelly* u. *H. A. Scheraga* (Dept. of Chem., Cornell Univ., Ithaca, N.Y., USA). **Gleichgewichte bei der Umwandlung von Fibrinogen in das Fibrinmonomere. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4255–4263, 1958.)

Die Kinetik der proteolytischen Einwirkung von Thrombin auf Fibrinogen, d. h. des Schrittes I der Fibrinogen-Fibrin-Umwandlung, wurde in 1-m.-NaBr-Lösung von $p_H = 5{,}3$ bei 0° C, 15° C und 25° C untersucht. Unter den genannten Bedingungen findet keine Polymerisation statt. Die Reaktion wurde an Hand der Bestimmung der Fibrinmonomeren verfolgt, wobei p-Toluolsulfonyl-L-arginin-methylester als Thrombininhibitor verwendet wurde. Der Schritt I ist in Bezug auf Thrombin und Fibrinogen anfangs erster Ordnung. Früher postulierte Thrombininaktivierungsreaktionen brauchen zur Erklärung der kinetischen Daten nicht herangezogen zu werden. Der Schritt I scheint demnach eine einfache bimolekulare Reaktion zu sein, bei der der Enzym-Substrat-Komplex unter Bedingungen gebildet wird, bei denen das Enzym nicht gesättigt ist. Der Einfluß von p_H-Wert und Lösungsmittel auf die Geschwindigkeitskonstanten konnte mit dem Verhalten der kinetischen Konstanten k_3 und K_m in Einklang gebracht werden. Abschließend wird mitgeteilt, daß der Reaktionsschritt I auf Grund eines reversiblen Gleichgewichts nicht vollständig abläuft. Die eingehende Behandlung dieser Frage in einer späteren Arbeit wird angekündigt. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Nakamura, T.* (Botan. Inst., Fac. of Sci., Univ. of Tokyo, u. the Tokugawa Inst. for Biolog. Res., Tokyo, Japan). **Reinigung und physikalische Eigenschaften von Laccase. (Biochim. Biophys. Acta **30**, 44–52, 1958.)

Die aus der Latex von *Rhus vernicifera* gewonnene Laccase wurde durch Säulenchromatographie über ein Ionenaustauscherharz und durch Zonenelektrophorese gereinigt. Die Reinheit wurde durch Sedimentations- und elektrophoretische Untersuchungen überprüft. Es konnte nachgewiesen werden, daß das Enzym vier Atome Kupfer pro Molekül enthält und ein Molekulargewicht von 120000 besitzt. Das Redoxpotential des Enzyms wurde spektralphotometrisch in Anwesenheit des Ferri-Ferrocyanidsystems gemessen. Der gefundene E_0'-Wert beträgt + 415 mV bei 25° C und p_H 7,0. Zwei Absorptionsmaxima bei 288 mμ und 645 mμ und eine Ausbuchtung bei 330 mμ wurden im Absorptionsspektrum des gereinigten Enzyms beobachtet. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Wolf, W. J.* u. *D. R. Briggs* (Dept. of Agricultural Biochem., Univ. of Minnesota, St. Paul, Minn., USA). **Untersuchungen der in der Kälte unlöslichen Fraktion der mit Wasser extrahierbaren Sojabohnen-Proteine. II. Faktoren, die Änderungen des Aufbaus der 11 S-Komponente beeinflussen. (Arch. Biochem. Biophys. **76**, 377–393, 1958.)

Durch Untersuchungen mit der Ultrazentrifuge wurde gefunden, daß das 11 S-Globulin aus Sojabohnen Aufbauänderungen unterworfen werden kann, bei denen wahrscheinlich eine Dissoziation in Untereinheiten von $^1/_2$ und angenähert $^1/_8$ der Größe der 11 S-Molekel stattfindet. Diese Änderungen treten bei geringer Ionenstärke und alkalischem p_H, bei mittleren Ionenstärken und sauren p_H-Werten, in Gegenwart von Natriumoctylbenzolsulfonat und in Gegenwart relativ geringer Konzentrationen von Harnstoff auf. Die bei geringer Ionenstärke in alkalischer Lösung hervorgerufenen Größenänderungen sind durch Erhöhung der Ionenstärke reversibel. Ebenso können die durch geringe Sulfonatkonzentrationen verursachten Dissoziationen rückgängig gemacht werden, indem man die Sulfonate entfernt und die Ionenstärke bei neutralem p_H erhöht. Die bei saurem p_H oder durch erhöhte Sulfonatkonzentrationen erzielte Dissoziation in Untereinheiten ist irreversibel, obwohl die gleichen Sedimentationseigenschaften wie bei den reversibel gebildeten Strukturen gefunden werden.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Wallén, P.* u. *K. Bergström* (Kemiska Institutionen II, Karolinska Inst., Stockholm, Schweden). **Einwirkung von Thrombin auf Plasmin-verdautes Fibrinogen. (Acta Chem. Scand. **12**, 574–576, 1958.)

Der Einfluß von Thrombin auf die Spaltprodukte der Plasminverdauung des Fibrinogens wurde untersucht. Durch chromatographische Methoden konnte festgestellt werden, daß durch die Wirkung des Thrombins die gleichen Peptidbindungen im Fibrinogen gespalten werden, unabhängig davon, ob die Proteinmoleküle durch Plasmin verdaut oder intakt waren. Untersuchungen über das Auftreten einer Antithrombinaktivität sind im Gange. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Timasheff, S. N.* u. *R. Townend* (Eastern Regional Res. Lab. Eastern Utilization Res. and Develop. Div., U.S. Dept. of Agricult., Philadelphia, Pa., USA). **Das Assoziationsverhalten von β-Lactoglobulin A und B. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4433 bis 4434, 1958.)

Im Laufe der Untersuchungen über das molekulare Verhalten von β-Lactoglobulin im p_H-Bereich zwischen 1,5 und 5,5 wurden acht Proben von β-Lactoglobulin A und 12 von β-Lactoglobulin B, die aus der Milch verschiedener Kühe rein dargestellt worden waren, sowie einige andere Präparate beider Arten des Proteins Messungen in der Ultrazentrifuge und elektrophoretischen Untersuchungen unterworfen. Während β-Lactoglobulin A bei p_H 4,65 und 2° C stark aggregiert, zeigt das B-Präparat keine Aggregation.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Peters, T., A. C. Logan* u. *C. A. Sanford* (Mary Imogene Bassett Hosp., Cooperstown, N. Y., USA). **Endständige Aminosäuren von Hühner-, Enten- und Truthahn-Serumalbuminen. (Biochim. Biophys. Acta **30**, 88–92, 1958.)

Die endständigen Aminosäuren der Serumalbumine vom Huhn, von der Ente und vom Truthahn wurden chromatographisch bestimmt. Ein einzelner Asparaginsäurerest nimmt die aminoendständige Position in den Albuminen aller drei Arten ein. Durch Hydrazinolyse und Anwendung von Carboxypeptidase konnte gezeigt werden, daß Alanin die carboxylendständige Aminosäure im Hühner- und Enten-Serumalbumin ist, während im Truthahn-Serumalbumin Valin an dieser Stelle auftritt. Es wird angenommen, daß Valin damit zum ersten Mal als carboxylendständige Aminosäure eines Albumins angetroffen wurde.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Naismith, W. E. F.* u. *H. M. R. McDavid* (Imperial Chem. Ind., Fibres Div., Dumfries, Großbritannien). **Fraktionierungsversuche bei den Proteinen der Erdnuß (Arachis Hypogaea). (J. Appl. Chem. **8**, 605–610, 1958.)

Es werden Versuche beschrieben, reine Präparate der Conarachin I- und Conarachin II-Fraktion der Erdnußproteine durch fraktionierte Fällung darzustellen. Obwohl die Reindarstellung des Conarachins I recht gut gelang, waren alle Ver-

suche, Conarachin II zu reinigen, bisher ohne Erfolg. Es werden Methoden vorgeschlagen, reines Arachin ohne Anwendung von Ammoniumsulfat zu gewinnen. Untersuchungsergebnisse zeigen, daß die Grenzen des Ausfällungsbereichs eines Proteins, das mit Ammoniumsulfat ausgesalzen wird, durch die Gegenwart eines anderen Proteins beeinflußt werden. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Naismith, W. D. F.* u. *K. O. Kelly* (Imp. Chem. Ind., Fibres Div., Dumfries, Großbritannien). **Die saure Denaturierung der Proteine der Erdnuß (Arachis Hypogaea). (J. Appl. Chem. 8, 598–605, 1958).

Die Denaturierungseigenschaften der Arachin- und Conarachin II-Fraktion der Erdnußglobuline wurden im p_H-Bereich 2–4 und bei Ionenstärken zwischen 0,05 und 0,2 durch Bestimmung der Viskosität, der Sedimentationsgeschwindigkeit und der optischen Drehung untersucht. Nur bei $p_H = 4$ scheinen reversible Veränderungen aufzutreten. Bei niedrigeren p_H-Werten und besonders bei kleinen Ionenstärken (0,1 und 0,05) sind die Veränderungen irreversibel, da das Protein größtenteils bei $p_H = 8$ unlöslich wird. Bei der Ionenstärke 0,05 und dem p_H-Wert 2 scheinen beide Proteine in asymmetrische Untereinheiten zu zerfallen, die, wie man aus der abnehmenden Viskosität schließen kann, mit der Zeit noch weiter abgebaut werden. Messungen der optischen Drehung zeigen, daß bedeutsame Veränderungen stattgefunden haben müssen. In einigen Fällen, besonders bei der Ionenstärke 0,2, tritt Aggregation und anschließend Ausfällung des Proteins auf. Conarachin II läßt sich offenbar leichter in saurer Lösung denaturieren als Arachin. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Müller, O. H.* u. *I. Yamanouchi* (Dept. of Physiol., State Univ. of New York, Upstate Med. Center Syracuse, N. Y., USA). **Stabile Lösungen von Trypsin. (Arch. Biochem. Biophys. **76**, 328–341, 1958.)

Ungepufferte Trypsinlösungen bleiben viele Wochen lang stabil, wenn sie im Kühlschrank aufbewahrt werden. Die Aktivität von *Armour*-Trypsin, das in destilliertem Wasser gelöst und steril aufbewahrt wurde, blieb sogar bei 30° C eine Woche lang erhalten.

Enzympräparate verschiedener Herkunft wiesen Unterschiede in ihrem Säuregrad auf. Die stärker sauren Präparate entwickeln in ungepufferter Lösung genug Säure, um ihre Aktivität durch den entstandenen niedrigen p_H-Bereich zu stabilisieren. Unter nicht sterilen Bedingungen kann der p_H-Wert ungepufferter Enzymlösungen, bei gleichzeitigem Absinken der Aktivität, ansteigen. Diese p_H-Änderung kann als grober Indikator für die Verringerung der Trypsinaktivität benutzt werden. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Takashima, S.* u. *R. Lumry* (School of Chem., Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn., USA). **Dielektrische Eigenschaften von Hämoglobin. II. Anomale Dispersion während der Oxydation. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4238–4244, 1958.)

Die dielektrischen Eigenschaften von Pferde- und Rinderhämoglobin wurden im Frequenzbereich von 50 kHz bis 6 MHz als Funktion des Sauerstoffdrucks bestimmt. Die in diesem Frequenzbereich auftretende anomale Dispersion läßt sich gut durch die Gleichung von *Cole* u. *Cole* beschreiben, so daß die gefundenen Daten durch Ausdrücke für die reale Komponente der Dielektrizitätskonstante ε', die dielektrische Relaxationszeit τ_0 und den Verteilungsparameter für die Zeiten α nachgeprüft werden können. Die Dipolmomente μ und die τ_0-Werte für oxydiertes und nicht-oxydiertes Pferdehämoglobin weisen beträchtliche Unterschiede auf. In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen zeigt die Differenz $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$, die Differenz der DK oberhalb und unterhalb des anomalen Dispersionsbereichs, eine Anzahl von Minima und Maxima, und zwar ein Hauptminimum bei 50%iger Oxydation und zwei Maxima bei 25- und 75%iger Oxydation. Ergänzend zu diesen Beobachtungen wurde gefunden, daß die τ_0- und α-Werte als Funktionen der Oxydation einen gleichen Verlauf nehmen. Verschiedenheiten des Verhaltens von Pferde- und Rinderhämoglobin wurden festgestellt. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Speakman, J. B.* (Dept. of Text. Ind., Leeds Univ., Leeds, Großbritannien). **Die Reaktionsfähigkeit des Keratins. (J. Amer. Leather Chem. Assoc. **53**, 492–506, 1958.)

Wegen eines sehr großen Anteils an unorganisiertem, amorphem Material in der Wollfaser lassen sich durch einfache quervernetzende Reaktionen keine Eigenschaftsmodifikationen erzielen, die für die Textilwirtschaft von Bedeutung sind, es sei denn, das Reagens wäre polyfunktionell und fähig, mit Gruppen zu reagieren, die mit großer Häufigkeit in der Faser auftreten. Ein solches Reagens ist Hg(II)-Acetat, dessen Wirksamkeit auf der Leichtigkeit der Verbindungsbildung von Hg(II)-Salzen mit stickstoffhaltigen Verbindungen beruht. Noch bessere Modifikationsmöglichkeiten der Wollfaser sind durch Prozesse gegeben, die zur Bildung von Pfropf-Mischpolymeren innerhalb und außerhalb der Faser führen. Die Ausarbeitung eines Verfahrens, das sich solcher Prozesse bedient, wird beschrieben. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Snellman, O.* (Inst. of Biochem., Univ. of Uppsala, Uppsala, Schweden). **Sulfhydrylgruppen enthaltende Peptide aus Myosin. (Acta Chem. Scand. **12**, 503–510, 1958.)

Es wurde gefunden, daß man von Myosin durch Entfernung der fest gebundenen zweiwertigen Metallionen sehr leicht eine aus Peptiden bestehende Substanz abspalten kann. Die Reaktion ist vom Auftreten einer starken UV-Absorption begleitet.

Aus oxydiertem Myosin wurde die gleiche Peptidsubstanz isoliert, mit dem Unterschied, daß ein Peptid des einen Präparates Asparaginsäure als N-terminale Gruppe enthält, während im gleichen Peptid des anderen eine andere aminoendständige Aminosäure auftritt. Die Aminosäurensequenz des Asparaginsäure enthaltenen Peptides ist Asp.CySH. Tyr.Arg.Lys.Val.Gly.Glu. Es besteht einige Wahrscheinlichkeit, daß die Peptidsubstanz ein Teil des Adenosin-triphosphatase-aktiven Zentrums des Myosins ist. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Frick, G.* (The Virus Labor., Univ. of California, Berkeley, Calif., USA). **Wechselwirkung zwischen Ca- oder Mg-Ionen und Nucleoprotein bei Seeigelspermatozoen. (Expt. Cell Res. **15**, 191–199, 1958.)

Das aus den Spermatozoen präparierte Desoxyribonucleoprotein mit Citrat- und 0,009 mol. NaCl-Lösungen wird durch sehr geringe Mengen von Ca- oder Mg-Ionen gefällt, beginnend mit 0,2–0,1% Proteinlösung bei $10^{-4{\cdot}2}$ Mol der Chloride beider Metallionen. Bei geringeren Salzkonzentrationen

wirken die Ca-Ionen aggregierend auf die Proteinmolekeln. Gefälltes Protein mit 35% Desoxyribonucleinsäure enthält ungefähr 1 Ca-Ion auf 11 Nucleotide. Der Wechsel im Fällungspunkt scheint den Erfordernissen eines wahren Löslichkeitsproduktes mit ungefähr 7 Ca-Ionen je Einheit des Desoxyribonucleoprotein zu entsprechen. Mit Ca-Ionen gefälltes Protein kann durch Behandlung mit Citrat wieder in Lösung gebracht werden.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Rhinesmith, H. S., W. A. Schroeder* u. *N. Martin* (Gates and Crellin Labs., Calif. Inst. of Technol., Pasadena, Cal. USA). **Die Aminosäurenfolge am N-Ende der β-Kette des Hämoglobins vom gesunden, erwachsenen Menschen. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3358–3361, 1958.)

Das Peptid am N-Ende der β-Kette des Hämoglobins wurde als ein Tripeptid mit der Aminosäurenfolge Valin-Histamin-Leucin identifiziert. Kinetische Untersuchungen der Valin-Histaminbindung ergaben, daß die Hydrolyse von einer chemischen Reaktion b gleitet ist, deren Natur in dieser Arbeit nicht aufgeklärt werden konnte. Es bestände eventuell die Möglichkeit, daß eine veränderte Hydrolysengeschwindigkeit vorliegt, aber auch eine Zerstörung der sich am N-Ende befindenden Aminosäure im Verlauf der Hydrolyse muß in Betracht gezogen werden. *W. Stamm* (Basel)

Oth, A., E. Fredericq* u. *R. Hacha* (Centre anticancéreux u. Lab. de Chim.-Phys., Univ. de Liège, Belgien). **Enzymatischer Abbau von Desoxyribonucleinsäure. II. Enzymatische Eigenschaften der Thymus-Desoxyribonuclease. (Biochim. Biophys. Acta **29**, 287–296, 1958.)

Es wird über den Abbaumechanismus durch die saure Desoxyribonuclease und über die Beeinflussung dieser Reaktion berichtet. Das Enzym wurde aus Kälberthymus gewonnen. Der Verlauf der Abbaureaktionen wurde viskosimetrisch, spektroskopisch und elektrometrisch verfolgt. – Im Bereich der Enzymkonzentration von 0,01–0,1 Einheiten ist die Aktivität proportional der Enzymkonzentration. Das p_H-Optimum liegt bei p_H 4,6 bis 4,7. Die optimale Ionenstärke beträgt 0,1 mol. Bei höheren Substratkonzentrationen (0,05%) nimmt die Aktivität ab. Zweiwertige Kationen wie Mg, Mn, Ca und Zn aktivieren das Enzym in niedrigen Konzentrationen. In höheren Konzentrationen hemmen sie aber! 0,01 mol. Citrat und 0,01 mol Versenat aktivieren das Enzym um das 1,6 bis 1,8fache. Aus viskosimetrischen Untersuchungen ergab sich, daß die saure und die neutrale Desoxyribonuclease einen stark unterschiedlichen Abbaumechanismus haben. *W. Stamm* (Basel)

Monier, R.* (Lab. de Biochim., Instit. de Radium, Fondation Curie, Paris, Frankreich). **Über die Wirkung von Harnstoff auf röntgenbestrahltes Trypsin. (Biochim. Biophys. Acta **29**, 345–349, 1958.)

In dieser Arbeit wird gezeigt, daß bestrahltes Trypsin leichter durch Harnstoff denaturiert werden kann als unbestrahltes. Bei einer Bestrahlung von 40 kr sinkt die Trypsinaktivität auf etwa 70% ab. Zusatz von 2 mol. bzw. 4 mol. Harnstoff zu dieser Lösung reduziert die Aktivität auf 60% bzw. 50%. Durch 120 kr wird die Ausgangsaktivität auf 30% herabgesetzt. Durch 2 mol. bzw. 4 mol. Harnstoffzusatz fällt die Aktivität auf 20% bzw. 10% ab. Durch die genannten Manipulationen werden sowohl die proteolytische als auch die Esterase-Aktivität in gleichem Maße betroffen. Dies stimmt mit der Annahme überein, daß beide enzymatische Funktionen durch ein einziges aktives Zentrum ausgeübt werden. *W. Stamm* (Basel)

King, T. P.* u. *L. C. Craig* (Rockefeller Inst. of Med. Res., New York, USA). **Gegenstromverteilungs-Studien mit Ribonuclease und Lysozym. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3366–3370, 1958.)

Es ist den Autoren gelungen, ein Zweiphasensystem zu finden, bei dem keine Denaturierung der verteilten Proteine auftritt und in dem sich die gelösten Proteine wie in einer idealen Lösung verhalten. Das Phasengemisch wird hergestellt aus 16,5 g Ammoniumsulfat, 57,6 g Wasser und 25,9 g Äthylalkohol. Es bilden sich zwei Phasen, von denen die eine 10% Ammoniumsulfat, 56% Wasser und 34% Äthylalkohol und die andere 24% Ammoniumsulfat, 60% Wasser und 16% Äthylalkohol enthält. Die p_H-Werte der beiden Phasen sind 5,69 bzw. 5,19. Weitere Modifikationen des Gemisches werden beschrieben. Die Verteilungsbilder von Ribonuclease und Lysozym werden angegeben. *W. Stamm* (Basel)

Fredericq, E.* u. *A. Oth* (Lab. Chimie-Phys. et Centre Anticancéreux, Univ. de Liège, Belgique). **Enzymatischer Abbau von Desoxyribonucleinsäure. I. Reinigung von Desoxyribonuclease. (Biochim. Biophys. Acta **29**, 281–287, 1958.)

In dieser Arbeit wird eine Präparationsmethode beschrieben, bei der die Desoxyribonuclease II aus Kälberthymus und Kälbermilz isoliert wird. Die spezifische Aktivität des gewonnenen Produkts und die Ausbeute ist wesentlich höher als mit bisher bekannten Methoden. Diese neue Methode basiert auf einer Ammoniumsulfatfällung mit anschließender Chromatographie an Calciumphosphat. Details entnehme man dem Original. *W. Stamm* (Basel)

Booman, K. A.* u. *C. Niemann* (Gates and Crellin Labs., Calif. Instit. of Technol., Pasadena, Calif., USA). **Die Assoziation von α-Chymotrypsin und dessen Einfluß auf die durch dieses Enzym katalysierte Reaktion. (Biochim. Biophys. Acta, **26**, 439–441, 1957.)

Es ist bekannt, daß α-Chymotrypsin in wäßrigen Lösungen assoziiert. Das Ausmaß dieses Vorganges hängt von der Konzentration des Enzyms, dem p_H-Wert und der Ionenstärke des Mediums ab. Die Autoren berichten in der vorliegenden kurzen Mitteilung an Hand des enzymatischen Abbaus von L-Tryptophanhydroxamid über die p_H-Abhängigkeit von $\log r_H/r_L$. Ferner wird die Reaktionskinetik in Abhängigkeit von der Enzymkonzentration untersucht. Die gefundenen Daten entnehme man den Tabellen des Originals.
W. Stamm (Basel)

Shack, J.* (Canc. Inst., Nat. Inst. of Health, USA Publ. Health Service, Bethesda, Maryland USA). **Über die Bestimmung von denaturiertem Desoxyribonucleat. (J. Biol. Chem. **233**, 677–680, 1958.)

Die Prüfung, ob präparativ dargestelltes Desoxyribonucleat noch einwandfrei ist, ist von großer Wichtigkeit. In dieser Arbeit wird hierzu eine weitere Methode beschrieben. Dabei werden Eigenschaften des Desoxyribonucleats herangezogen, welche eher für das denaturierte Produkt charakteristisch sind als für das native. Im speziellen

werden folgende zwei Eigenschaften dazu ausgewählt: (a) bei konstanter Temperatur verändert sich die UV-Absorption mit der Salzkonzentration unter Bedingungen, bei denen die native Substanz dies nicht tut. (b) Bei konstanter Salzkonzentration verändert sich die UV-Absorption mit der Temperatur bei dem denaturierten Nucleat. Dieser Effekt tritt ebenfalls bei der nativen Substanz nicht auf. – Auf Grund dieser Tatsachen sind Methoden ausgearbeitet worden, um den Anteil von denaturiertem Desoxyribonucleat am Gesamtnucleat zu bestimmen. *W. Stamm* (Basel)

Murayama, M.* (Dept. of Biochem., Grad. School of Med., Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, Pa., USA). **Titrierbare Sulfhydrylgruppen von Pferde-, Schaf-, Hunde- und Rinderhämoglobin. (J. Biol. Chem. **233**, 594–596, 1958.)

Elektrodialysiertes Hämoglobin wurde elektrometrisch titriert. Dabei wurden ein argentometrisches und ein mercurimetrisches Verfahren angewandt. Pferdehämoglobin bindet ca. 5 Ag- und 2 Mg-Atome pro Molekül bei 0°C, sowie 6 Ag- und 3 Hg-Atome bei 38°C. Schafhämoglobin bindet entweder 8 Ag-Atome oder 4 Hg-Atome pro Molekül bei 0°C, bei Raumtemperatur und bei Körpertemperatur. Hundehämoglobin bindet bei 0°C entweder 10 Ag-Atome oder 5 Hg-Atome pro Molekül. Bei 38°C nimmt die Zahl der gebundenen Hg-Atome mit der Dauer der Incubation zu bis zu einem Maximum von 9. Die Zahl der gebundenen Ag-Atome bleibt unverändert. Rinderhämoglobin hat einen negativen Temperaturkoeffizienten bezüglich der Schwermetallbindung. Bei 0°C werden 6 Ag- und 3 Hg-Atome pro Molekül gebunden, bei 38°C aber nur 4 Ag- und 2 Hg-Atome.
W. Stamm (Basel)

Acher, R., A. Light* u. *V. du Vigneaud* (Cornell Univ., Med. College, Dept. of Biochem., New York N.Y., USA). **Reinigung von Oxytocin und Vasopressin über einen Proteinkomplex. (J. Biol. Chem. **233**, 116–120, 1958.)

Hypophysentrockenpulver von Pferden und Schweinen wird zuerst unter schonenden Bedingungen nach der *van Dyke*schen Methode extrahiert. Aus der Extraktionsflüssigkeit wird der Proteinkomplex mit Natriumchlorid ausgefällt. Dann wird der Proteinkomplex mittels Trichloressigsäure zerlegt. Die auf diese Weise erhaltenen Einzel-Proteine werden am Anionenaustauscher IR 45 von der Säure befreit. Die Trennung von Oxytocin und Vasopressin geschieht dann an dem carboxylgruppenhaltigen Kationenaustauscher IRC 50. Durch dieses Vorgehen wird eine schnelle Isolierung von Vasopressin in einer hochgereinigten Form erzielt. Das ebenfalls gewonnene Oxytocin ist aber nicht so rein wie das Vasopressin. Man kann dieses aber mit Hilfe der Gegenstromverteilung noch weiter reinigen. *W. Stamm* (Basel)

Westphal, U.* und *B. D. Ashley* (Biochem. Dept., US-Army Med. Res. Lab., Fort Knox, Ky., USA). **Steroid-Protein Wechselwirkungen. IV. Der Einfluß von funktionellen Gruppen in Δ^4-3-Ketosteroiden auf die Wechselwirkung mit Serumalbumin und β-Lactoglobulin. (J. Biol. Chem. **233**, 57 bis 62, 1958.)

Das gegenseitige Bindungsvermögen zwischen einem Steroid und einem Protein hängt von der spezifischen Struktur beider Moleküle ab. Es wurde gefunden, daß die Einführung einer sauerstoffhaltigen Gruppe in Δ^4-3-Ketosteroide zu einer Abschwächung des gegenseitigen Bindungsvermögens zwischen dem Steroid einerseits und menschlichem Serumalbumin bzw. β-Lactoglobulin andererseits führt. Methylgruppen in C-2 Position verstärkt die gegenseitige Bindung. Die Bindung an Albumin bzw. β-Lactoglobulin nimmt mit steigender Polarität des Steroids zu, wobei jedoch diese Verhältnisse sich bei einer Wechselwirkung mit anderen Proteinen umkehren können. *W. Stamm* (Basel)

Shulman, S. N. Alkjaersig* u. *S. Sherry* (Dept. of Bacteriol. and Immunol., School of Medicin, Buffalo, New York and Jewish Hosp., St. Louis, USA). **Physikochemische Untersuchungen über menschliches Plasminogen (Profibrinolysin) und Plasmin (Fibrinolysin). (J. Biol. Chem. **233**, 91–97, 1958.)

Die beiden Eiweißkörper werden mit der Ultrazentrifuge und der Elektrophorese untersucht. 80% des sedimentierenden Proenzyms bilden eine einzelne Komponente. Plasmin sedimentiert qualitativ ähnlich; allerdings zeigen einige Chargen eine zusätzliche, langsam wandernde Komponente. Mit der Elektrophorese bei $p_H = 2{,}1$ ergab sich, daß das Plasminogen sich in zwei Komponenten aufspaltete, während das Plasmin dagegen nur eine Bande zeigte. Bei höheren p_H-Werten ist das Bild allerdings sehr komplex. Es zeigten sich hier drei bis vier Banden. Das Molekulargewicht von Plasminogen wurde zu 143000 ermittelt. Die Sedimentationskonstante beträgt 4,28 S und die Diffusionskonstante $2{,}92 \cdot 10^{-7}$ cm^2 · sec^{-1}. Glycerol-aktiviertes Plasmin hat ein Molekulargewicht von 108000 und eine Sedimentationskonstante von 3,56 S. Der isoelektrische Punkt des Plasminogens liegt um 5,6 und der für glyceroaktiviertes Plasmin bei p_H 6,2. Von beiden Eiweißkörpern wurde auch der Gehalt an Tyrosin, Tryptophan und Hexose, sowie an Stickstoff und Phosphor bestimmt. Die entsprechenden Zahlenwerte für Plasminogen bzw. Plasmin sind: Tyrosin 5,91 bzw. 6,32%, Tryptophan 3,78 bzw. 4,04, Hexose 0,98 bzw. 1,51%, Stickstoff 15,8 bzw. 14,1% und Phosphor 0,19 bzw. 0%. *W. Stamm* (Basel)

Mester, L.* (Chem. Zentralforschungsinst. der Ungarischen Akad. der Wissenschaften, Budapest, Ungarn). **Schwermetall-Komplexe der Polysaccharidformazane. (J. Polymer Sci. **30**, 239–245, 1958.)

Die mit Perjodsäure, Ozon bzw. Bichromat oxydierten Polysaccharide (Cellulose, Stärke, Dextrin, Dextran, Xylan) liefern nach Kondensation mit Phenylhydrazin mit Diazoniumverbindungen intensiv rote Formazane. Diese Polysaccharidformazane ergeben mit Schwermetallsalzen farbige Metall-Komplexe. Im Falle der einfachen Formazane bilden sich die Komplexverbindungen im allgemeinen aus zwei Molekülen Formazan und einem Molekül Metallsalz. Wenn aber in dem Formazanmolekül Hydroxyl- oder Carboxylgruppen vorhanden sind, nehmen auch diese an der Komplexbildung teil. Es entstehen dann meist koordinativ ungesättigte Komplexverbindungen, in denen sich je ein Molekül der beiden Komponenten vereinigt. Beim Studium der Polysaccharid-Formazankomplexe diente das einfache *d*-Galakto-diphenyl-formazan als Modellsubstanz, an welchem dasselbe Prinzip der Komplexbildung zu beobachten ist. Bei den Metallkomplexen der Polysaccharidformazane liegen die Verhältnisse weniger eindeutig. Die Uranylkomplexe zeigen an den elektronenmikro-

skopischen Aufnahmen eine starke Kontrastbildung, so daß die Polysaccharide mit ausgeprägt schwarzen Tönen zum Vorschein kommen. Möglicherweise kann auf dieser Grundlage eine Methode der Polysaccharidforschung entwickelt werden. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Huggins, M. L.* (Eastman Kodak Company, Rochester, N.Y., USA). **Grundlagen der Proteinstruktur und ihre Anwendung auf synthetische Polypeptide und Faserproteine. (J. Polymer Sci. **30**, 5–16, 1958.)

Für den Aufbau von Proteinen können folgende Prinzipien formuliert werden: 1. Proteine sind primär aus langen Polypeptid-Kettenmolekülen aufgebaut, 2. in natürlichen Proteinen kommt nur Linksorientierung vor, 3. die Abstände zwischen benachbarten chemisch gebundenen Atomen und die Winkel zwischen benachbarten Bindungen sind angenähert die gleichen wie in vergleichbaren kleinen Molekülen, 4. wo immer es möglich ist, werden Wasserstoffbrücken gebildet, 5. gleiche Atomgruppen haben das Bestreben, vom nächsten Nachbar in gleicher Weise umgeben zu werden, 6. Atome, Atomgruppen und Moleküle streben nach einer möglichst dichten Packung. Die Anwendung dieser Prinzipien wird durch eine kurze Betrachtung des Aufbaus von Seide, Polyglycin, α- und β-Polypeptiden, α- und β-Keratin und Kollagen erläutert. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Sihtola, H., B. Anthoni* und *N. E. Virkola* (Finnish Pulp and Paper Inst., Helsinki, Finnland). **Die Bildung von Vernetzungen bei der Nitrierung von Cellulose. (J. Polymer Sci. **30**, 1–4, 1958.)

Cellulosenitrate sind nach der Perjodatoxydation unvollständig löslich. Mit Hilfe von Sedimentations- und Diffusionsversuchen wurde festgestellt, daß diese Erscheinung auf Vernetzungen zurückzuführen ist, die während der Nitrierung gebildet werden. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde eine Untersuchung darüber ausgeführt, ob Vernetzungen auch während der Nitrierung entstehen, wenn die Cellulose vor der Nitrierung mit gewissen niedermolekularen Verbindungen mit zwei funktionellen Gruppen imprägniert wird. Die verwendeten Imprägnierungsmittel waren Oxal-, Glycoxyl- und Sebacinsäure. Cellulosenitrate, die aus Hadern hergestellt waren und mit Sebacinsäure imprägniert wurden und unter Verwendung einer aus 100% Salpetersäure bestehenden Nitriersäure nitriert worden waren, waren nur teilweise in Aceton löslich. Wenn aber die Präparate vor der Imprägnierung hydrolysiert wurden, waren die daraus hergestellten Nitrate vollständig löslich. In diesem Falle weist die Viskositätszunahme auf Vernetzung hin. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Chuan, C.-K.* (Oregon State Coll., USA). **Charakterisierung von Rennin. (Diss. Abstr. **18**, 1191–1192, 1958; Publ. Nr. 24629, Dissertation 1957; 99 S.)

Rennin wurde aus Extrakten durch steigende Konzentrationen an Äthanol bzw. Methanol und Propanol fraktioniert gefällt. Auf diese Weise konnten etwa 62% der Gesamtmenge isoliert werden. In 2,5%iger NaCl-Lösung stieg die Aktivität der Fraktion I bei Kühlung. Durch Papierelektrophorese wurde festgestellt, daß Fraktion IV zwei Hauptkomponenten enthielt, deren isoelektrische Punkte zwischen 4,5 und 5,0 bzw. 6,6 und 7,0 lagen. In den Fraktionen V und VI trat jedoch nur eine einzige Komponente auf. Der Verlauf der Milchkoagulation durch Rennin wurde im Elektronenmikroskop verfolgt. Hierbei zeigte es sich, daß Caseinpartikel zuerst agglomerieren und verhältnismäßig große Fibrillen bilden, die ihrerseits sich wieder zu Bündeln vereinigen. Eine Reihe von Beobachtungen läßt vermuten, daß die Wirkung von Rennin derjenigen von Pepsin entspricht. Dies betrifft vor allen Dingen die Änderungen in der Anzahl der SH-Gruppen. Aus den Ergebnissen über die Milchkoagulation und die Änderungen der SH-Gruppen wird geschlossen, daß der Mechanismus der Milchkoagulation durch Rennin in ähnlicher Weise verlaufen muß, wie man sich heute die Blutkoagulation vorstellt, an der eine Sulfhydryldisulfidkettenreaktion beteiligt ist. Wahrscheinlich treten bei der Milchkoagulation zwei Hauptreaktionen auf. Die erste besteht in einer schnellen Entfaltung der Calciumcaseinatmolekeln. Bei der zweiten handelt es sich um die langsame Aggregation wahrscheinlich in Verbindung mit kolloidalem Calciumphosphat zu einer Gelstruktur, bei der Milchserum die kontinuierliche Phase bildet. Aus letzterem bildet sich die Molke.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cohn, P.* u. *J. A. V. Butler* (Chester Beatty Res. Inst., Inst. of Cancer Res., Royal Cancer Hosp., London S.W. 3, Großbritannien). **Fraktionierung von Proteinen der Mikrosomen der Rattenleber durch ein nichtionogenes Detergens. (Biochem. J. **70**, 254–260, 1958.)

Die Mikrosomenfraktion aus der Rattenleber wurde mit dem nichtionogenen Detergens *Lubrol W* behandelt, welches etwa die Hälfte des Proteins solubilisierte, 60–80% des Lipidphosphors und eine vernachlässigbare Menge von Ribonukleinsäure. Waren die Ratten zwei Minuten nach Injektion von ^{14}C-Phenylalanin getötet worden, so fand man höhere spezifische Radioaktivität in dem Protein der *Lubrol*-Körnchen als in dem in der überstehenden Flüssigkeit vorhandenen. Waren 6 oder mehr Minuten nach der Injektion vergangen, so war die spezifische Radioaktivität des Proteins in der überstehenden Flüssigkeit mehr als doppelt so groß wie diejenige des Proteins in den Körnchen. Durch Behandlung der *Lubrol*-Körnchen mit Natriumperfluoro-octanat oder Natriumdesoxycholat wurden Proteine in Freiheit gesetzt, die bei den „2 Minuten"-Präparaten nur geringe spezifische Radioaktivität besaßen. Die dabei erhaltenen Körnchen hatten eine höhere spezifische Radioaktivität als beinahe alle anderen untersuchten Proteinfraktionen aus den Mikrosomen. Die Proteine in der überstehenden *Lubrol*-Flüssigkeit wurden in vier Fraktionen getrennt, die sich hinsichtlich ihrer Löslichkeit in starken Lösungen von Magnesiumsulfat, Ammoniumsulfat und Wasser unterschieden. Sie zeigten alle die gleiche Verteilung hinsichtlich ihrer spezifischen Radioaktivität. Gleichgültig, welche Zeit zwischen der Injektion von ^{14}C-Phenylalanin und der Tötung verstrichen war.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hagihara, B., I. Sekuzu, K. Tagawa, M. Yoneda, K. Okunuki, I. Morikawa* u. *M. Shin* (Dept. of Biol., Fac. of Sci., Univ. of Osaka, Japan). **Kristallines Cytochrom C. (Nature **181**, 1588–1590, 1958.)

Es wird eine Reihe von Präparationsvorschriften für Cytochrom C angegeben, und zwar aus dem Brustmuskel von Tauben, Kuhnieren und Weizenkeimlingen. In jedem Falle konnte die Substanz kristallin isoliert werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Kirby, K. S. (Chester Beatty Res. Inst., Inst. of Cancer Res., Royal Cancer Hosp., London S. W. 3, Großbritannien). **Gewinnung einiger Komplexe aus Desoxyribonukleinsäure und Protein aus Homogenaten der Rattenleber.** (Biochem. J., **70**, 260–265, 1958.)

Durch das Zusammenwirken einer Reihe von Salzen und Phenol wurde Desoxyribonukleinsäure aus Rattenleber isoliert. Die Menge des an der Nukleinsäure haftenden Restproteins hängt von der Art des verwendeten Salzes ab. p-Aminosalicylsäure und Diäthyldithiocarbaminat waren die einzigen Salze, mit denen man ziemlich proteinfreie DNS gewinnen konnte. Um die Isolierung der DNS mit nur sehr wenig Proteingehalt aus der Rattenleber zu ermöglichen, ist es notwendig, daß das entsprechende Reagens sowohl zur Komplexbildung mit Metallen und zur Wechselwirkung mit Proteinen befähigt ist, Weder Naphthalin-2-sulfonat noch Äthylendiamin-N,N,N-N-tetraacetat können für sich allein merkliche Mengen an DNS abtrennen, doch gelingt dies durch die Zusammenwirkung beider Salze. DNS nahm keinerlei Proteine auf, wenn sie mit einem Rattenleberhomogenat in Gegenwart von 0,14-mol. Benzoat vermischt wurde. Die Bedeutung dieser Ergebnisse für die Natur der Bindung zwischen DNS und Protein wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Lapresle, C. u. P. Slizewicz (Inst. Pasteur, Paris, Frankreich). **Untersuchung des Abbaues von menschlichem Serumalbumin durch einen Milzextrakt aus Kaninchen. 6. Analyse des Abbaues von Albumin durch die Ultrazentrifuge.** (Bull. Soc. Chim. Biol. **40**, 1085–1091, 1958.)

Die Proteolyse von menschlichem Serumalbumin durch einen Milzextrakt (Kaninchen) bewirkt die Bildung einer Reihe von Abbauprodukten mit stufenweise abnehmendem Molekulargewicht. Bei den angewandten physikalischen Bedingungen für den Albuminabbau ($p_H = 3{,}5$ und einer Temperatur von 45°) tritt eine Aggregation der Albuminmolekeln ein, die nach dem enzymatischen Eingriff teilweise irreversibel wird. Die Ultrazentrifugierung zeigt, daß in dem Augenblick, wo die Gesamtheit des Antigenanteils des Albumins in drei Teile gespalten worden ist, der nichtgespaltene Albuminanteil höchstens 5% beträgt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Benesch, R. u. R. E. Benesch (Marine Biological Lab., Woods Hole, Mass., USA). **Thiolierung von Proteinen.** (Proc. Nat. Acad. Sci. USA **44**, 848 bis 853, 1958.)

Durch Reaktion von N-Acetylhomocysteinthiolaceton (AHTL) mit Proteinen bei Gegenwart von Silber gelingt die Thiolierung von Proteinen in wäßriger Lösung bei Raumtemperatur und $p_H = 7{,}5$. Maximal werden zwei Ag^+ pro Mol AHTL gebunden, und für jedes Silberäquivalent wird ein Proton in Freiheit gesetzt. Der unlösliche Silberkomplex reagiert dann mit den Aminogruppen der Proteine. Einzelheiten der Methode werden angegeben. Ihre Vorteile sind:

1. Bindung der SH-Gruppe an das Protein durch eine stabile kovalente Bindung;
2. die —S—CO-Bindung dient einem doppelten Zweck, nämlich der Aktivierung der Carboxylgruppe und dem Schutze der SH-Gruppe im Thiolierungsmittel;
3. nach der Ringöffnung wird die SH-Gruppe durch Silber geschützt;
4. die Reaktion verläuft unter sehr milden Bedingungen, nämlich wäßriger Lösung, neutrales Medium und Raumtemperatur;
5. die Reaktion ist hochspezifisch auf polymere Aminogruppen;
6. die Anzahl der eingeführten SH-Gruppen läßt sich in weitem Bereich variieren, wenn man das Verhältnis von AgAHTL zum Protein verändert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Bradbury, J. H. (Wool Text. Res. Labs., C.S.I.R.O., Geelong, Australien). **Die Reaktion von Peptiden und Insulin mit Methylhydrazin.** (Biochem. J. **70**, 252–254, 1958.)

Die Kinetik der nichtkatalysierten und der säurekatalysierten Reaktion von Glycyl-Glycin und *d*,l-Leucyl-Glycin mit Methylhydrazin wurde nach einer früher angegebenen Methode (*Bradbury*, Biochem. J. **68**, 475, 1958) verfolgt. Im Gegensatz zu auf sterischen Effekten basierenden Erwartungen fand man, daß Methylhydrazin hinsichtlich seines Spaltungsvermögens für Peptidbindungen nicht selektiver ist als Hydrazin. Die im Vergleich zu Hydrazin langsame Spaltung der Peptidbindungen durch Methylhydrazin schließt dessen Anwendbarkeit zur Bestimmung der C-terminalen Aminosäuren von Proteinen aus, aber es läßt sich vorteilhaft als Proteinlösungsmittel anwenden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*van Os, G. A. J. u. W. Möller (Dept. of Physic. Chem., Univ. of Nijmegen, Niederlande). **Der Einfluß von Ladungsschwankungen auf die Überführungszahl und das elektrische Leitvermögen von Proteinen und anderen schwachen Polyelektrolyten.** (Proc. Kon. Nederl. Akad. Wet. **61 B**, 253–259, 1958.)

Es wurden Ausdrücke für das elektrische Leitvermögen und die Überführungszahl schwacher Polyelektrolyte abgeleitet, bei denen die Ladungsschwankungen der Polyelektrolytmolekeln berücksichtigt sind. Man fand, daß sich der Einfluß dieser Schwankungen charakterisieren läßt durch die Differenz zwischen dem mittleren Ladungsquadrat und dem Quadrate der mittleren Ladung:

$$\overline{Z^2} - \overline{Z}^2 .$$

Der Effekt ist besonders wichtig in salzfreier Polyelektrolytlösung bei Vorliegen geringer Ladung, wie z. B. für salzfreie Proteinlösungen. Eine mögliche Bestimmung von

$$\overline{Z^2} - \overline{Z}^2$$

aus Leitvermögen und Überführungszahl wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Schultze, H. E. (Behring-Werke, Marburg/Lahn). **Elektrophorese mit isolierten Plasmaproteinen.** (Clin. Chim. Acta **3**, 24–33, 1958.)

Durch die Verwendung isolierter Plasmaproteine mit definierten Eigenschaften erhält man bei elektrophoretischen Untersuchungen Klarheit über:

1. methodisch bedingte Einflüsse der verschiedenen Elektrophoreseverfahren (frei bewegliche und Träger-Elektrophorese) auf die Wanderungsgeschwindigkeit;
2. den Einfluß von Mikroheterogenitäten, bzw. geringen Begleitstoff-Beimengungen, auf das elektrophoretische Verhalten der Plasmaproteine;
3. das Ausmaß gegenseitiger Beeinflussung der Plasmaproteine bei den verschiedenen Elektrophoreseverfahren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Steven, F. S.* u. *G. R. Tristan* (Dept. of Physiol. and Biochem., Queen's Coll. and St. Salvator's Coll., Univ. of St. Andrews, Großbritannien). **Die Reaktivität freier Aminogruppen in nativem und denaturiertem Ovalbumin gegenüber Fluorodinitrobenzol. (Biochem. J. **70**, 179–182, 1958.)

Die Reaktion zwischen Ovalbumin und 1-Fluoro-2:4-dinitrobenzol wurde unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Durch progressive Denaturierung vor der Reaktion lassen sich drei Typen von α-Aminogruppen mit verschiedenen Affinitäten zu 1-Fluoro-2:4-dinitrobenzol erfassen. Glucose inhibiert die Harnstoffdenaturierung und verhindert die Substitution von α-Aminogruppen über das Minimum von drei Gruppen hinaus. Ovalbumin enthält keine freie Aminoendgruppe. Sämtliche Lysinreste sind in α-Peptidbindungen. Die Bedeutung dieser Ergebnisse wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tayeau, F.* u. *J. Marquevielle* (Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux, Lab. de Chimie biol. et med., Bordeaux, Frankreich). **Spezifischer Charakter der zweiten Phase bei der Fällungsreaktion zwischen Antigen und Antikörper. (Bull. Soc. Chim. Biol. **40**, 1107–1115, 1958.)

Durch Anwendung von zwei verschiedenen Methoden wurde gezeigt, daß im Verlaufe der zweiten Phase bei der Antigen-Antikörper-Fällung spezifische Kräfte einwirken. Die Ergebnisse der Autoren widerlegen die klassische Auffassung von *Bordet*, sie stimmen dagegen vollständig überein mit den Theorien von *Marrack* u. *Heidelberger*.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ellis, K. C.* u. *J. O. Warwicker* (Brit. Cotton Ind. Res. Assoc., Shirley Inst., Didsbury, Manchester 20, Großbritannien). **Systematische Leerstellen und das Röntgendiagramm der Zellulose. (Nature **181**, 1614–1615, 1958.)

Auf vielen Röntgendiagrammen von Hochpolymeren sind nur Meridianreflexe geradzahliger Ordnung zu beobachten. Man nimmt deshalb an, daß in der Struktur eine Doppelhelix vorliegt. Im allgemeinen ist das auch richtig, doch können unter bestimmten Umständen diese Leerstellen andere Ursachen haben. Dies gilt vor allem für Zellulose, wo kein „a priori"-Grund zur Annahme einer Doppelschraubenachse in der Struktur oder in der Kette vorliegt. Wenn diese Einschränkung fortfällt, lassen sich für Zellulose jetzt auch andere Kettenkonfigurationen formulieren, deren Existenz man bisher für unmöglich hielt. Eine solche wird hier eingehend diskutiert. Wenn es auch nicht gelang, durch die angestellten theoretischen Überlegungen die tatsächliche Struktur der Zellulose voll zu erfassen, so zeigte es sich doch, daß das Strukturmodell von *Meyer* und *Misch* (Helv. Chim. Acta **20**, 232, 1937) den tatsächlichen Verhältnissen ziemlich nahekommen muß.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Franglen, G.* (St. George's Hosp. Med. School, London, Großbritannien). **Die Farbstoffaufnahme durch native und modifizierte Serumproteine. (Clin. Chim. Acta **3**, 63–67, 1958.)

Die Wechselwirkung von normalen und spezifisch modifizierten menschlichen Serumalbuminen mit Sulfonaphthaleinfarbstoffen wurde in Lösung untersucht. Dabei galt die besondere Aufmerksamkeit der Wechselwirkung mit Bromkresolgrün. Bei normalem unmodifiziertem Albumin bleibt die Farbstoffaufnahme im p_H-Bereich zwischen 2,0 und 5,0 ziemlich konstant, doch nimmt der in Chinoidform gebundene Farbstoff mit steigendem p_H-Wert zu. Bei Verwendung von desaminiertem Albumin sank die Farbstoffbindung mit zunehmendem p_H-Wert ab, während die Menge an gebundener Chinoidform von $p_H = 3{,}5$ an aufwärts konstant blieb. Man vermutet deshalb, daß bei der Bindung von Bromkresolgrün durch menschliches Albumin zwei verschiedene Gruppen im p_H-Bereich zwischen 2,0 und 5,0 beteiligt sind, und daß oberhalb $p_H = 3{,}5$ die freien Aminogruppen des Albumins die führende Rolle bei der Wechselwirkung spielen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Drèze, A.* (Lab. de Biochimie, Fac. de Médecine, Univ. libre de Bruxelles, Belgien). **Die terminalen Aminosäuren einiger Bence-Jones-Proteine. (Clin. Chim. Acta **3**, 89–91, 1958.)

Bei der Untersuchung von fünf *Bence-Jones*-Proteinproben wurde stets Asparaginsäure als N-terminale Aminosäure festgestellt. In zwei dieser Proteine fand man Leucin als C-terminale Aminosäure.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Melnychyn, P.* (Univ. of Minnesota, USA). **Untersuchungen über die Wechselwirkungen zwischen Proteinen und Detergentien: Einfluß von p_H-Wert, Ionenstärke und Struktur des Detergens. (Diss. Abstr. **18**, 1237–1238, 1958; L. C. Card. Nr. Mic. 58–1131, Dissertation 1957; 241 S.)

Die Methode der Gleichgewichtsdialyse wurde zur Aufnahme der Wechselwirkungsisothermen folgender Proteine herangezogen: Ovalbumin und β-Lactoglobulin mit Octylbenzol-Natriumsulfonat in Acetat-Chloridpuffern (p_H-Werte 4,0 und 5,0, Ionenstärken 0,1 und 0,2) und in Trihydroxymethylaminomethanchlorid-Puffer ($p_H = 8{,}5$, Ionenstärken 0,1 und 0,2). Es ergab sich, daß natives Ovalbumin keine meßbare Menge des Detergens zu binden vermag, während β-Lactoglobulin zwei bis drei Molekeln des Detergens aufnahm. Dabei wurde jedes der beiden Proteine strukturell durch das Detergens modifiziert. Mit steigender Acidität des Systems nahm die Konzentration der zur Bewirkung dieses Effektes erforderlichen Menge an Detergens ab. Höhere Ionenstärke bewirkte lediglich eine Abnahme der kritischen Micellenkonzentration des Detergens und beeinflußte nicht das Wechselwirkungsvermögen oder die Affinität des Proteins zum Detergens. Weder p_H-Wert noch Ionenstärke zeigten einen merklichen Einfluß auf die Anzahl der reaktiven Gruppen des modifizierten Proteins, doch war ein p_H-Anstieg stets von einer Abnahme der Affinität zwischen Protein und Detergens begleitet. Die modifizierte Form des Ovalbumins zeigte etwa 36 reaktive Gruppen; dies ist etwas weniger als die Gesamtzahl der basischen Gruppen in diesem Protein (42). In der entsprechenden Form des β-Lactoglobulin waren etwa 33 reaktive Gruppen festzustellen, während die Gesamtzahl der basischen Gruppen im nativen Protein 39 ist. Offenbar sind deshalb manche der reaktiven Gruppen selbst nach der Modifizierung des Proteins durch ein Detergens noch nicht angreifbar.

Bei Wechselwirkungsuntersuchungen mit den acetylierten Proteinen fand man, daß durch die Acetylierung die Proteine denaturiert werden, wobei in Ovalbumin die Zahl der reaktiven Gruppen auf 16 und in β-Lactoglobin auf 20 abnimmt. Wurden Ovalbumine bei $p_H = 5$ und $p_H = 8{,}5$ auf 70° erhitzt, so trat bei dem höheren p_H-Wert nur

schwache Denaturierung ein, und die Proteine konnten dann anschließend noch durch ein Detergens modifiziert werden, während dagegen bei der Erhitzung bei $p_H = 5$ vollständige Denaturierung erfolgte. Bei $p_H = 7{,}0$ war für β-Lactoglobulin durch Erhitzung auf 65° keinerlei Denaturierung festzustellen, wenn man die Wechselwirkung mit dem Detergens als Denaturierungskriterium anspricht. In diesem Falle ähnelte auch die Adsorptionsisotherme derjenigen für das native Protein unter ähnlichen Bedingungen. Bei 90° dagegen wurde β-Lactoglobulin vollständig denaturiert, was eine Reduktion der reaktiven Gruppen auf 22 zur Folge hatte. Eine Reihe von Beobachtungen spricht dafür, daß die Wechselwirkung elektrostatischer Natur ist, ferner daß die Modifizierung des Proteins durch das Detergens eine Konkurrenzreaktion für die an Salzbrücken im nativen Protein beteiligten basischen Gruppen auslöst, nämlich eine solche zwischen den Sulfonatgruppen der Detergensmolekeln und den ursprünglich in diesen Salzbrücken gebundenen Carboxylgruppen. Steigende Acidität des Systems begünstigte die Konkurrenz der Sulfonatgruppen. Es zeigte sich, daß die Struktur des Detergens ohne Einfluß auf die Wechselwirkung mit der modifizierten Form des β-Lactoglobulins ist. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Neel, J.* (Lab. de Chimie Macromoléculaire de l'École Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de la Ville de Paris, rue Vauquelin, Paris V^e, Frankreich). **Art der durch Zusatz von Mineralsalzen zu wäßrigen Proteinlösungen erhaltenen Fällungen. (J. Chim. phys. **55**, 559–569, 1958.)

Bei den klassischen Methoden zur Trennung der Blutproteine nützt man Löslichkeitsunterschiede bei den verschiedenen Polypeptidfraktionen als Funktion von p_H-Wert und Ionenstärke des Mediums aus. Der gleichzeitige Einfluß der beiden Faktoren läßt sich verdeutlichen, wenn man folgendes ternäres System untersucht: Serumalbumin-Wasser-Mineralsalz in der dem Unlöslichwerden dieses Proteins entsprechenden Zone, wobei sich gleichfalls die Art der Verbindung, die unter dieser Bedingung ausfällt, genauer angeben läßt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Myrbäck, K.* (Inst. of Organic Chem. and Biochem., Univ. of Stockholm, Schweden). **Untersuchungen über Hefe-Invertase. II. Inhibierung durch Ag^+. Modellversuche mit Ovalbumin. (Acta Chem. Scand. **12**, 839–850, 1958.)

Hefe-Invertase wird durch Ag^+ und bestimmte andere Metallionen stark inaktiviert. Verschiedene Gründe, so die Tatsache, daß jodbehandelte Invertase ziemlich unempfindlich gegen Ag^+ ist, stützen die Vermutung, daß Ag^+ an SH-Gruppen des Proteins gebunden wird. Da die Ag-Inhibierung des Enzyms stark p_H-abhängig ist (im p_H-Bereich 4–7), schließt man, daß sich bestimmte Gruppen – wahrscheinlich Imidazolgruppen – des Enzyms auf die SH-Gruppen auswirken und verursachen, daß diese in saurer Lösung, wo die Imidazolgruppen „protoniert" sind, nicht für die Ag^+-Ionen angreifbar sind. Zum Vergleich wurde die Ag-Bindungsfähigkeit von Ovalbumin bestimmt – direkt wie auch indirekt – wobei Invertase zur Ag-Bestimmung benützt wurde. Die experimentellen Ergebnisse sprechen dafür, daß Ag^+ prinzipiell, wenn nicht gar ausschließlich, an die Sulfhydrylgruppen geht. Im Falle dieses Proteins ist die Bindung im angegebenen p_H-Intervall sogar p_H-unabhängig; d. h., daß die SH-Gruppen des Ovalbumins im Gegensatz zu denen der Invertase in diesem Gebiete für die Ag^+-Ionen frei sind. In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen wurde die Zahl der SH-Gruppen im Ovalbuminmolekül (Molekulargewicht 44000) zu 5 gefunden. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Meloun, B., J. Naněček* u. *F. Šorm* (Dept. of Biochem., Inst. of Chem., Czechoslovak. Acad. of Sci., Praha, CSR). **Über Proteine. 45. Vergleich der aus partiellen Chymotrypsinogen- und Trypsinhydrolysaten isolierten Arginin- und Lysinpeptide. (Coll. Czechoslov. Chem. Commun. **23**, 1788–1795, 1958; Chem.listy **52**, 523, 1958.)

Lysin- und argininhaltige Peptide wurden aus partiellen Hydrolysaten von Chymotrypsinogen und Trypsin-diisopropylphosphat durch eine Kombination elektrophoretischer und chromatographischer Methoden isoliert. In den Hydrolysaten beider Proteine fanden sich die Peptide Ser.-Arg., Ser.-Lys., Thr.-Lys., Lys.-Leu; das Chymotrypsinogenhydrolysat lieferte die Peptide Arg.-Ileu., Ala-Arg.-Val., Thr.-Arg.-Tyr., Lys.-Lys., Lys.-Ileu., Lys.-Val., Val.-Lys. und die Peptide Arg.-Leu., Val.-Arg., Lys.-Ala., Lys.-Pro., Leu.-Lys., Tyr.-Lys. fanden sich im Trypsin-Hydrolysat. Einige Probleme im Zusammenhang mit der Isolierung und Charakterisierung basischer Peptide werden diskutiert.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schlessinger, B. S.* (Dept. of Chem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Elektrophoretische und titrimetrische Untersuchungen mit Rinder-Serum-Albumin. (J. Phys. Chem. **62**, 916–920, 1958.)

Die elektrophoretische Beweglichkeit von Rinder-Serumalbumin wurde für verschiedene Pufferlösungen und Ionenstärken im p_H-Bereich 1–11 bestimmt. Zusammenhängende Kurven der Beweglichkeit in Abhängigkeit vom p_H-Wert sind nur für die gleiche Pufferlösung zu erhalten; Diskrepanzen in der Beweglichkeit bei gleichen p_H-Werten treten um so mehr hervor, je größer die Ionenstärke gewählt wurde. Die Änderung in der Neigung der so erhaltenen Kurven beim Übergang von der Ionenstärke 0,1 auf 0,01 steht in Übereinstimmung mit der Rechnung. Die Konzentrationsgradientenkurve für die Ionenstärke 0,1 ließ nur eine Spitze erkennen; bei geringeren Pufferkonzentrationen traten zwei und mehr Spitzen auf und bewiesen, daß Rinder-Serumalbumin aus mehreren Komponenten mit nahezu gleicher Beweglichkeit besteht.

Durch Zugabe von bestimmten Mengen Säure oder Lauge zu Albuminlösungen, anschließende Bestimmung des p_H-Wertes und durch Auswertung nach einer von *Tanford* beschriebenen Methode konnte die Anzahl gebundener Mole OH^-- oder H^+-Ionen in Abhängigkeit vom p_H-Wert errechnet werden. Kurven, die den Zusammenhang zwischen aufgenommenen Molen Säure oder Lauge pro Mol Serumalbumin wiedergeben, ändern ihre Neigung jenseits von $p_H = 9$ und $p_H = 4$. Dadurch, daß sich die Meßpunkte nicht in einer Geraden auswerten lassen, wird auf eine Änderung des Reibungskoeffizienten und damit der Proteinstruktur geschlossen. *H. Barthel* (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Price, F. P., J. H. Gibbs* u. *B. H. Zimm* (General Electric Res. Lab., Schenectady, N. Y., USA). **Verdünnte gelbildende Systeme. II. Polyester. (J. Physic. Chem. **62**, 972–977, 1958.)

Der Reaktionsumsatz am Punkte der Gelbildung von Mischungen aus Adipylchlorid, Trimethyl-

äthan und Neopentylglykol wurde bei einer Reihe von Verdünnungen bei 70° C untersucht. Symmetrisches Tetrachloräthan wurde als Verdünnungsmittel verwendet. Die Ergebnisse zeigen, daß – wie erwartet – zunehmende Verdünnung und abnehmende Anteile von trifunktionellen Alkoholen den Reaktionsumsatz am Gelpunkt vergrößern. Die graphischen Darstellungen: Verdünnung vs. Reaktionsumsatz am Gelpunkt erlauben eine Extrapolation nach *Flory-Stockmayer* auf die Nullverdünnung. Es existiert jedoch bereits eine endliche Verdünnung, oberhalb derer keine Gelbildung eintritt, auch dann nicht, wenn die Reaktion vollständig zu Ende läuft. Dies ist in quantitativer Übereinstimmung mit der von *R. W. Kilb* vorgeschlagenen Theorie. Die Viskositätszahl und das Molekulargewicht von einigen der oben angeführten Polymeren ist gemessen worden. Die Molekulargewichte sind ungewöhnlich hoch und ändern sich mit der dritten Potenz der Viskositätszahl.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Price, E. P.* (General Electric Res. Lab., Schenectady, N.Y., USA). **Verdünnte gelbildende Systeme. III. Polyalkoxysilane. (J. Phys. Chem. **62**, 977–978, 1958.)

Mischungen von Dimethyldichlorsilan und Methyltrichlorsilan ließ man in Chloroform mit Äthylenglykol oder Decamethylenglykol reagieren. Der Reaktionsumsatz am Punkte der Gelbildung wurde als Funktion der Verdünnung und der Funktionalität gemessen. Zunehmende Verdünnung und abnehmende durchschnittliche Funktionalität vergrößern den Reaktionsumsatz. Theoretische Untersuchungen ergeben, daß die Steifheit der Ketten bei Äthylenglykol und bei Decamethylenglykol annähernd gleich, jedoch viel geringer als bei Polyestern ist. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Zimm, B. H., P. F. Price* u. *J. B. Bianchi* (General Electric Res., Lab., Schenectady, N.Y., USA). **Verdünnte gelbildende Systeme. IV. Divinylbenzol-Styrol-Copolymere. (J. Phys. Chem. **62**, 979 bis 980, 1958.)

Mischungen von Styrol, Äthylvinylbenzol und Divinylbenzol wurden bei relativ geringen Konzentrationen in einer Mischung von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff polymerisiert. In dem untersuchten Konzentrationsbereich (kleiner als 15%) trat Gelbildung, wenn sie überhaupt auftrat, erst bei einem Reaktionsumsatz von über 90% auf. Dieser sehr große Wert wird mit dem theoretischen Umsatz von 3%, der keine Ringschlußbildung in Betracht zieht, konfrontiert. Die gemessenen Viskositätszahlen stehen mit dem Molekulargewicht in folgender Beziehung:

$$[\eta] = 0{,}25 \cdot M^{0{,}25},$$

wo der sehr geringe Wert des Exponenten besondere Beachtung verdient.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Rehbinder, P.* u. *L. Ivanova-Tschumakova* (Institut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Abteilung „disperse Systeme", Moskau, Rußland). **Viskoelastische Struktureigenschaften von Hochpolymerlösungen und Methoden ihrer Bestimmung. (Z. Physik. Chem. **209**, 1–14, 1958.)

Das viskoelastische Verhalten von Hochpolymerlösungen wurde unter Aufrechterhaltung einer homogenen Scherung in einem engen Spielraum zwischen koaxialen Zylinderflächen mit Hilfe eines Torsionsdynamometers oder für konzentriertere Lösungen zwischen zwei parallelen Platten nach der Kinetik der Deformationszunahme bei konstanter Schubspannung bzw. der Deformationsabnahme (Rückfederung) nach der Entspannung untersucht. Die Anwendung verfeinerter Meßmethoden gestattete – im praktisch elastischen Gebiet – ein langsames Fließen in nahezu unzerstörten Strukturen mit ungefähr konstanter Maximalviskosität festzustellen. Mit ausführlich beschriebenen Meßvorrichtungen gelang es, die viskoelastischen Eigenschaften von Polyisobutylenlösungen in Xylol bzw. Toluol im ganzen Konzentrationsbereich von verdünnten Lösungen bis zu reinem Polyisobutylen bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen. Die maximale Grenzviskosität ändert sich dabei von 0,006 (reines Xylol) bis $5 \cdot 10^{10}$ Poises (reines Polyisobutylen). An verschiedensten Objekten wurde gezeigt, daß in Hochpolymerlösungen, die noch keine genügend feste Raumstruktur aufweisen, kleine Zusätze von durch Adsorption grenzflächenaktiver Beimengungen aktivierten Füllstoffen eine solche Raumstruktur bilden, was sich nach außen hin durch das Auftreten einer ausgeprägten Fließgrenze zeigt.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Hanle, W., H. Kleipoppen* u. *A. Scharmann* (Physikal. Inst. der Universität Gießen). **Dichroismus und Luminiszenzpolarisation an verstreckten Polyvinylalkohol-Folien. (Z. Naturforsch. **13a**, 64 bis 72, 1958.)

Dichroismus und Lumineszenzpolarisation werden als Funktion des Verstreckungsgrades von angefärbten Polyvinylalkohol-Folien untersucht. Die Auswertung der Luminiszenzmessungen ermöglicht die Angabe eines Orientierungswinkels als Maß für die Orientierung der amorphen Bereiche in Polyvinylalkohol-Folien. Es hat sich gezeigt, daß eine Verstreckung unter Feuchtigkeitsaufnahme eine wesentlich bessere Orientierung der Makromoleküle ergibt als Verstreckungen in trockenem Zustand. Röntgenbeugungsaufnahmen zufolge verläuft die Orientierung kristalliner Bereiche analog der Orientierung der amorphen. Unter Berücksichtigung des *Platt*schen Modells wird die Anlagerung von Acridinorange an Polyvinylalkohol diskutiert. Elektronenoptische Untersuchungen der Oberfläche zeigen beim Verstrecken rißartige Vertiefungen, die quer zur Reckrichtung liegen. Im UR-Absorptionsspektrum wurde eine Bande bei 770 cm^{-1} gefunden, die parallel zur Reckrichtung polarisiert ist. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

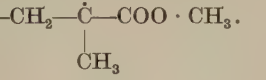
Abraham, R. J.* u. *D. H. Whiffen* (Chem. Dept., Univ. Birmingham, Großbritannien). **Elektronenspin-Resonanzspektren von γ-bestrahlten Polymeren (Trans. Far. Soc. **54**, 1291–1299, 1958.)

Die Elektronenspin-Resonanzspektren von einer Anzahl mit ^{60}Co γ-bestrahlten Polymeren, meistenteils Polyvinyl- und Polymethacrylsäurederivate, werden graphisch wiedergegeben. Interpretationsversuche der Linienstrukturen werden mitgeteilt, jedoch nicht für alle gemessenen Makromoleküle. Vielmehr werden die aufgenommenen Spektren summarisch erfaßt und in Form von Ableitungen der Absorptionskurven zusammengestellt. In interessanteren Fällen werden auch die durch Integration gewonnenen Absorptionskurven angegeben. Auf das Auftreten veränderter Spektren bei Zutritt von Luft wird hingewiesen.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Abraham, R. J., H. W. Melville, D. W. Ovenall u. D. H. Whiffen (Chem. Dept., Univ., Birmingham, Großbritannien). **Elektronenspinresonanzspektren von freien Radikalen in bestrahltem Polymethylmethacrylat und verwandten Verbindungen.** (Trans. Far. Soc. **54**, 1133–1139, 1958.)

Bei der Untersuchung von Elektronenspinresonanzspektren von bestrahltem Polymethylmethacrylat wird gefunden, daß die Spektren keine Abhängigkeit von der Natur der Bestrahlung zeigen, ebenfalls bleiben sie unverändert, wenn man die Estermethylgruppe ersetzt. Jedoch muß die Kettenmethylgruppe stets vorhanden sein, wenn der Charakter des Spektrums derselbe bleiben soll. Sehr ähnliche, aber nicht identische Diagramme erhält man von Proben, die bei 90° K bestrahlt wurden. Mögliche Interpretationen der Resonanzspektren werden diskutiert. Es hat den Anschein, daß nur ein einziges Radikal bei der Bestrahlung gebildet wird, nämlich



H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Case, L. C. (School of Chem. and Metallurgical Engineering, Purdue Univ., Lafayette, Ind., USA.). **Fraktionierung von Poisson-verteilten Polymeren mit Hilfe von Gegenstromverteilungen.** (J. Phys. Chem. **62**, 895–896, 1958.)

Polyäthylenglykoläther sind nach einem Verfahren, das auf dem Gegenstromgleichgewicht zwischen Wasser und einem geeigneten organischen Lösungsmittel beruht, fraktioniert worden. Da die Verteilungskoeffizienten zwischen zwei geeigneten Lösungsmitteln mit sich änderndem Molekulargewicht sehr schnell variieren, ist der Fraktioniereffekt höchst wirksam. Die nach diesem Verfahren gewonnenen molekularen Verteilungsfunktionen für Polypropylenglykoläther (Wasser/n-Hexan) und Polyäthylenglykoläther (Wasser/Benzol-Chloroform) sind nahezu mit denen einer theoretischen *Poisson*-Verteilung identisch.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Slichter, W. P. u. E. R. Mandel (Bell Telephone Labs., Murray Hill, N.J., USA.). **Molekularbewegung in isotaktischem und ataktischem Polypropylen.** (J. Chem. Phys. **29**, 232–233, 1958.)

Die isotaktische und die ataktische Form des Polypropylens ist mit Hilfe magnetischer Protonenresonanzspektroskopie und mittels Röntgenstrahlbeugung untersucht worden. Die Abhängigkeit der Resonanzlinienbreite von der Temperatur wird verfolgt, und es zeigt sich, daß die Resonanzlinien der ataktischen Form etwas unterhalb der Zimmertemperatur eine nahezu sprunghafte Verengung besitzen. Bei der isotaktischen Form hingegen besteht das Resonanzspektrum über einen großen Teil des untersuchten Temperaturintervalles aus einer breiten und einer engen Komponente, entsprechend kristallinen und amorphen Bezirken innerhalb des Polymers. Die Resonanzlinienbreite für die kristallinen Bezirke ist von der Temperatur praktisch unabhängig, was auf eine geringe Beweglichkeit der Gitterbausteine schließen läßt. Röntgenstrahlbeugungsversuche bestätigen diese Hypothese. Aus der Abhängigkeit des zweiten Momentes der Resonanz wird auf Rotation und Oszillation der Molekülketten geschlossen.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Kovacs, A. J. (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, Frankreich). **Isotherme Volumenkontraktion von amorphen Polymeren.** (J. Polymer Sci. **30**, 131–147, 1958.)

Wenn ein amorphes Polymer von oberhalb bis unterhalb der Einfriertemperatur abgekühlt wird, so beobachtet man eine isotherme Volumenschrumpfung. Dieses Phänomen wird anhand von zahlreichen Versuchen mit Polystyrol, Polyvinylacetat u. a. beschrieben. Die Volumenisothermen lassen sich als eine Funktion der Zeit durch eine empirische Beziehung darstellen. Diese Relation enthält drei Parameter, deren Abhängigkeit von der Temperatur besprochen wird. Im Glasumwandlungsgebiet können sich die Isothermen durch eine Verlagerung parallel zur Abszissenachse überlappen. Die Abhängigkeit des Überlappungsfaktors von der Temperatur ist in der Hauptsache identisch mit derjenigen, die von anderen Autoren aus der Änderung der viskoelastischen Parameter bei den amorphen Polymeren bestimmt wurde. Aus Vorhergehendem läßt sich schließen, daß gleichartige Molekularprozesse in der Spannungsrelaxation und in der isothermen Volumenkontraktion der Gläser auftreten. Die Diskussion der erhaltenen Resultate führt zu einer genaueren Definition der Einfriertemperatur, die der konventionellen entspricht, wenn eine passende experimentelle Anordnung gewählt wird.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Mikes, J. A. (Forschungsinst. für die Kunststoffind., Budapest, Ungarn). **Über den Vernetzungsgrad und die Porosität makromolekularer Stoffe.** (J. Polymer Sci. **30**, 615–623, 1958.)

Es wurden Polymere hergestellt, die der bekannten Regel über den Zusammenhang zwischen Porosität und Vernetzeranteil nicht gehorchen. Mit inertem Zusatz polymerisieren Kettenbilder und vernetzende Monomere zu Copolymeren, deren Quellung, Hydratations-Diffusionskonstanten, innere Oberfläche, Maschenweite den bekannten Daten nicht entsprechen. Die Porositätsunterschiede, die auf Änderungen des Vernetzeranteils beruhen, können durch inerte Zusatzstoffe bis in die entgegengesetzte Richtung verschoben werden. Ein Molekülsieb-Effekt wurde an Ionenaustauscherharzen mit unverändertem Vernetzeranteil erzielt.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Parrod, J. und G. Spach (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, Frankreich). **Über einige neue Polypeptide.** (J. Polymer Sci. **30**, 149–154, 1958.)

Die Autoren haben Polypeptide dargestellt, die den folgenden razemischen Aminosäuren entstammen: 1. *d,l*-2-Aminooktadekansäure, 2. *d,l*-2-Aminotridekansäure-13-Benzylester. Die Aminosäuren sind durch Einwirkung von Ammoniak auf die α-Bromsäuren nach einer ausführlich beschriebenen Methode gewonnen worden. Von der Stufe der Aminosäuren aus gelangt man durch direkte Einwirkung von Phosgen zu den entsprechenden *Leuchs*-Derivaten über 4-Hexadecyl-oxazolidin-2,5-dion und 4-Dekamethylen-oxazolidin-2,5-dion-carbonsäurebenzylester. Die Oxazolidin-2,5-dione polymerisieren in Lösung durch Einwirkung von alkalischen Initiatoren. Durch Fällung lassen sie sich fraktionieren. Viskositäts- und Lichtstreuungsmessungen der Poly-*d,l*-2-oktadekansäure in Benzol zeigen, daß die entstandenen Aggregate eine Erhöhung der Konzentration verursachen.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Rossi, C., U. Bianchi* und *V. Magnasco* (Inst. of Ind. Chem., Univ. of Genua, Genua, Italien). **Diffusions- und Viskositätsmessungen von Makromolekülen in Lösung. (J. Polymer Sci. **30**, 175 bis 186, 1958.)

Es wurden Viskositäts- und Diffusionsmessungen an Polyoxyäthylen in Wasser und an niedermolekularen Polystyrolen in Benzol durchgeführt. Diese Messungen bieten eine genaue Informationsmöglichkeit über die molekularen Dimensionen und die Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel. Bei Hochpolymeren werden die Dimensionen stark durch den molekularen Ausdehnungskoeffizienten beeinflußt. Infolgedessen müssen bei der Untersuchung von Struktureigenschaften der Moleküle in Lösung die Messungen in „idealen" Lösungsmitteln ausgeführt werden. Es wurde eine auf Viskositätsmessungen beruhende Methode entwickelt, die für eine gegebene Temperatur die Ermittlung der Zusammensetzung einer „idealen" Mischung möglich macht. Diese Mischung besteht aus zwei Komponenten, von denen eine ein Lösungsmittel, die andere ein Fällungsmittel ist. Es wurden Messungen an elf Polystyrolfraktionen ausgeführt und daraus der Expansionskoeffizient und die Dimensionen des ungestörten Moleküls bei 34°C bestimmt. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Steiner, R. F.* und *R. F. Beers* (Naval Med. Res. Inst., Nat. Naval Med. Centre, Bethesda, Md., and Children's Hospital School, Baltimore Md., USA). **Einige Eigenschaften von enzymatisch hergestellten Polynucleotiden. (J. Polymer Sci. **30**, 17–28, 1958.)

Polymere der Adenyl- und Uridylsäure wurden aus den Monomeren durch ein aus dem Bacterium M. lysodeikticus isoliertes Enzym dargestellt. Polyadenylsäure erleidet in der Nachbarschaft von $p_H = 6$ eine interessante strukturelle Umwandlung. Diese spiegelt sich in einer merklichen Kontraktion des Moleküls, die sich durch Lichtstreuung und Sedimentation beobachten läßt, und in einem ausgesprochenen Abfall der Ultraviolettextinktion bei 257 mμ wider. Die strukturelle und optische Umwandlung kann durch Behandlung mit Formaldehyd oder durch Zusatz von Calciumionen unterdrückt werden. Die molekulare Wechselwirkung von Polyadenyl- und Polyuridylsäure zur Bildung eines stabilen Komplexes wurde ebenfalls untersucht. Es wurde gefunden, daß die Wechselwirkung durch Bindung eines Wasserstoffions durch die 6-Aminogruppe des Adenins, durch Formaldehydblockierung der 6-Aminogruppe des Adenins und durch Ionisierung der Hydroxylgruppe des Pyrimidinringes des Uridin gestört wird.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

Heyns, K., W. Walter* und *H. F. Grützmacher* (Chemisches Staatsinst., Univ. Hamburg). **Zur Frage der Unterscheidung sterischer und induktiver Einflüsse beim Abbau synthetischer Polypeptide. (J. Polymer Sci. **30**, 573–579, 1958.)

Durch Anwendung geeigneter Analysenmethoden kann die Kinetik des Abbaus der inneren und äußeren Peptidbindungen von Polypeptiden unterschieden werden, wenn diese aus den gleichen Aminosäuren aufgebaut sind. Es wurden Polypeptide untersucht, die aus Monoaminomonocarbonsäuren mit verschiedenen aliphatischen und aromatischen Resten am α-Kohlenstoffatom aufgebaut waren. Bei der sauren Hydrolyse dieser Polypeptide zeigte die Hydrolysenkonstante der inneren bzw. der äußeren Peptidbindungen jeweils einen charakteristischen Gang in Abhängigkeit von der Substitution, der in der Weise gedeutet werden kann, daß der Abbau der äußeren Peptidbindungen im wesentlichen von induktiven Einflüssen, derjenige der inneren Peptidbindungen aber überwiegend von sterischen Einflüssen beherrscht wird. Bei der Bildung von 2,5-Oxazolidion durch Einwirkung von Phosgen auf in Dioxan suspendierte Aminosäuren sind vorwiegend induktive Einflüsse für die Reaktionsgeschwindigkeit von Bedeutung.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

Durup, J.* (Laboratoire de Chimie Physique, Paris, Frankreich.) **Abbau von Polystyrol in verdünnten, belüfteten Lösungen durch γ-Strahlung. (J. Polymer Sci. **30**, 533–536, 1958.)

Der Abbau von Polystyrol in Chloroformlösungen unter der Einwirkung von γ-Strahlen in Gegenwart von Luft wird mittels einer viskosimetrischen Methode untersucht. Die kinetische Analyse der Abbaugeschwindigkeit während und nach der Bestrahlung gestattet, ein Schema für den oxydativen Abbau aufzustellen. Dieser Mechanismus beinhaltet zwei parallele Vorgänge: Die Bildung eines kurzlebigen, sauerstoffhaltigen Radikals und die eines bei gewöhnlicher Temperatur verhältnismäßig stabilen Wasserstoffperoxydkomplexes. Die Ergebnisse der Bestrahlung von Polystyrol in anderen Lösungsmitteln werden unter dem Aspekt dieses Mechanismus diskutiert.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

Eisenberg, H.* (The Weizmann Inst. of Sci., Rehovot, Israel). **Leitfähigkeit von partiell neutralisierten Polymethacryl- und Polyacrylsäuren unter Verwendung einer durch Polarisation kompensierten Zwillingszellenanordnung. (J. Polymer Sci. **30**, 47–66, 1958.)

Die Wechselstrom-Leitfähigkeit von teilweise neutralisierten Fraktionen von Polyacryl- und Polymethacrylsäure wurde in salzfreien Lösungen untersucht. Die experimentell bestimmten Veränderlichen schlossen Frequenz (10 bis 500000 Hz), Natur der Gegenionen (Kalium, Natrium und Lithium), Molekulargewicht, Ionisationsgrad, Konzentration und Temperatur ein. Die Verwendung einer durch Polarisation kompensierten Zwillingszellenanordnung bei Frequenz-Dispersionsmessungen wird beschrieben.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

Rich, A.* (Dept. of Biol., Mass. Inst. of Technol., Cambridge, Mass., USA.). **Die Molekülstruktur von Polyinosinsäure. (Biochim. Biophys. Acta **29**, 502–509, 1958.)

Die Röntgenstrahlanalyse von Fasern der Polyinosinsäure, einem synthetischen Polymeren, liefert orientierte Beugungsbilder mit scharfem Meridianabstand von 3,4 Å und zwei Schichtlinien bei 9,8 und 5,2 Å. Die Verteilung der Streuintensität ist charakteristisch für ein helixartiges Molekül. Die Ergebnisse der Röntgenstrahlenbeugung lassen auf ein Molekül schließen, das aus drei helixartig gewundenen Polynukleotidketten besteht, die durch Wasserstoffbrücken der Purinbasen miteinander verbunden sind. Nach einem solchen Modell berechnete Beugungsbilder stimmen mit den gefundenen überein.

Die Eigenschaften der Polyinosinsäure in Lösung ändern sich beim Ansteigen des p_H-Wertes über 10. Dies wird dem Auseinanderbrechen des mehrketti-

gen Moleküls zugeschrieben. Erhöhte Ionenstärke der Lösung verringert die optische Dichte und stabilisiert wahrscheinlich die helixartige Struktur des Moleküls. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Podder, S. K.* u. *S. Basu* (Dept. of Chem., Univ. Coll. of Sci., Calcutta, Indien). **Viskosimetrische Untersuchungen der Polyvinylpyridin-Jod-Wechselwirkungen. (Makromol. Chem. **28**, 72–75, 1958.)

Der von *Mulliken* für die Wechselwirkung zwischen Pyridin und Jod in polarem Medium angenommene, auf molekularen Wechselwirkungen beruhende Mechanismus ist auch für die Erklärung des Viskositätsverhaltens der Polyvinylpyridin-Jod-Systeme geeignet. Der Übergang von dem äußeren Anlagerungskomplex zum inneren Ionenkomplex ist ein zeitabhängiger Prozeß. Das Abscheiden des Polymeren aus einer Lösung, die Jod im Überschuß enthält, findet wahrscheinlich auf Grund der intermolekularen Vernetzung statt. Eine direkte Jodierung des Pyridinkerns tritt, wie die Versuche zeigen, erst nach längerer Zeit auf.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Podder, S. K.* u. *S. Basu* (Dept. of Chem., Univ. Coll. of Sci., Calcutta, Indien). **Viskosimetrische Untersuchungen der Wechselwirkungen zwischen Polyvinylpyridin und Aluminiumtrichlorid, Bortrifluorid und Zinntetrachlorid. (Makromol. Chem. **28**, 76–81, 1958.)

Viskosimetrische Untersuchungen von Mischungen von Polyvinylpyridin einerseits und Aluminiumtrichlorid, Bortrifluorid und Zinntetrachlorid andererseits in Nitrobenzol bei verschiedenem Grad der Komplexbildung und der Verdünnung werden beschrieben. Die untersuchten Systeme zeigen ein Verhalten, das dem von Polyelektrolyten gleicht, was mit der ionischen Natur der Komplexe übereinstimmt, die sich aus Leitfähigkeitsmessungen der Pyridinkomplexe ergibt.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Pearson, R. W.* (Dunlop Res. Centre, Birmingham 24, and A. E. R. E., Harwell, Berks., Großbritannien). **Über den Mechanismus bei der Bestrahlung von Polyäthylen. (J. Polymer Sci. **25**, 189–200, 1957.)

Die Kinetik der Bestrahlung von Polyäthylen und anderen Kohlenwasserstoffen wurde vom Autor berechnet. Die kinetischen Berechnungen stimmen mit der Behauptung überein, daß die Radikalstellungen von Kette zu Kette durch Wasserstoffaufnahme übertragen werden. Die in dieser Arbeit gegebenen Berechnungen zeigen, daß eine genaue kinetische Untersuchung der Bestrahlung von Polyäthylen und anderen Kohlenwasserstoffen wertvolle Auskunft über die Änderung der durch die Bestrahlung erzeugten Reaktionen geben würde.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Mora, P. T.* u. *B. G. Young* (Lab. of Chem. Pharmacol., National Cancer Inst., Natl. Insts. of Health, Bethesda, 14, Md., USA). **Wechselwirkung zwischen synthetischem Polyglucosesulfat und biologisch aktiven basischen Polypeptiden und Proteinen. (Nature **181**, 1402–1403, 1958.)

Derivate von synthetischen Polysacchariden wie z. B. Polyglucosesulfat, bilden ein System von „Makroanionen", deren Zusammensetzung makromolekulare und Polyelektrolyteigenschaften sich systematisch verändern lassen. Man fand, daß solche Makroanionen mit bestimmten Proteinen und Polypeptiden folgender Art in Wechselwirkung treten: sie verändern ihre Löslichkeit und ermöglichen so die Entwicklung neuer Fraktionierungs- und präparativer Methoden; sie inhibieren, oft reversibel, eine große Anzahl von Enzymen; schließlich zeigen sie eine gewisse Ähnlichkeit zur Antigen-Antikörper-Bildung. Es wurden hier Untersuchungen mit einem stark verzweigten Polyglucosesulfat von relativ niedrigem Molekulargewicht durchgeführt. Die Form der freien Säure zeigte bei der Titration mit basischen Polypeptiden oder Proteinen mit bekanntem Gehalt an kationischen Gruppen Neutralisation bei annähernd stöchiometrischen Mengen. Während solcher Titrationen trat die Fällung weit weg vom isoelektrischen Punkt der Proteine ein; in Abhängigkeit von p_H-Wert und Konzentration von Salz und Polyelektrolyt. Mit Schwefelsäure, Natriumsulfat oder Glucosetetrasulfat ließ sich keine ähnliche Fällung erreichen. Wurde das Polyglucosesulfat erschöpfend bei Verwendung von Cellophanmembranen dialysiert, so fällte das zurückbleibende höhermolekulare Produkt die Makrokationen vollständiger beim p_H-Optimum. Bei Änderungen von p_H-Wert oder Ionen-Konzentration entstanden lösliche Wechselwirkungsprodukte mit sämtlichen untersuchten Makrokationen, und diese Komplexe wanderten bei der Elektrophorese bei den p_H-Werten 3, 7 und 10 gemeinsam; die Ausnahme bildete lediglich der Serumalbuminkomplex, der bei $p_H = 10$ dissoziierte und bei den anderen p_H-Werten vollständig unlöslich war. Im Gegensatz dazu dissoziierten die Neutralsalze der Makrokationen mit einem niedermolekularen Anion (Glucosetetrasulfat) bei der Elektrophorese ebenso wie die Salze der Polyglucose mit basischen Aminosäuren. Die reversible Inhibierung von zwei basischen Enzymen, Ribonuklease und Lysocym, durch Polyglucosesulfat wurde demonstriert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Baramboim, N. K.* (Technolog. Inst. der Leichtindustrie; Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Institut f. physikal. Ch., Moskau, Rußland). **Bildung freier Makroradikale beim mechanischen Abbau von Polymeren. (Žurnal fiz. Chim. **32**, 806–810, 1958.)

Die Auffassung, daß beim durch Mahlen bewirkten mechanischen Abbau von Polymeren freie Radikale entstehen, wird durch die Ergebnisse von Untersuchungen an Polystyrol, Polymethacrylsäuremethylester und Polyvinylacetat stark gestützt:

1. Die vermahlenen Polymeren reagieren mit CCl_4 unter Bildung von halogenhaltigen Derivaten.
2. Werden Mischungen von Polymeren (z. B. von Polystyrol und Polymethacrylsäuremethylester) gemeinsam der mechanischen Behandlung unterzogen, dann bilden sich Kopolymere, d. h. Polymere, die im Makromolekül verschiedene Bausteine enthalten.

Die genannten Erscheinungen können nur als Reaktionen von freien Radikalen gedeutet werden.

K.-C. Buschbeck (Frankfurt a. M.)

Edelmann, K.* u. *R. Klemmt* (Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Faserstoff-Forschung in Teltow-Seehof). **Über die Ultraschallpolymerisation von Akrylnitril. 3. Polymerisation mit p-Toluolsulfinsäure. (Faserforsch. u. Textiltechn. **9**, 253–261, 1958.)

Die (isotherme) Polymerisation von in Dimethylformamid gelöstem Akrylnitril wird durch Ultraschall erheblich beschleunigt (Steigerung der Ausbeute auf das Mehrfache, optimale Ausbeute nach 4 Stunden). Bei kurzen Versuchsdauern ist der Durchschnittspolymerisationsgrad des unter Verwendung von Ultraschall gewonnenen Produktes niedriger als der des ohne Ultraschall gewonnenen. Die Ausbeute wird durch Anwesenheit kleiner Mengen Wasser stark erhöht. Die Anwesenheit von Halogenionen ist nicht erforderlich, da auf der Basis der p-Toluolsulfinsäure ein Redoxsystem ausgebildet wird. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Ottewill, R. H.* u. *H. C. Parreira.* (Dept. of Colloid Sci., Univ. Cambridge, Großbritannien). **Beschreibung eines Streulichtphotometers und kinetischer Messungen bei konstanter Temperatur. (J. Phys. Chem. **62**, 912–916, 1958.)

Es wird die Konstruktion einer vielseitig verwendbaren Apparatur zur Messung der Lichtstreuung bei definierten, wählbaren Temperaturen beschrieben. Besondere Aufmerksamkeit wurde der Elektronik gezollt, um einerseits eine hohe Empfindlichkeit und andererseits eine hinreichende Stabilität zu garantieren. Um innere Reflektionen, die eine erhebliche Störung bei Messungen von Trübungen in der Größenordnung von 10^{-5} cm^{-1} verursachen, auszuschalten, ließ man das einfallende Licht direkt vor der Meßzelle einen Kanal mit rechteckigem Querschnitt passieren. Die Apparatur wurde durch Messung des *Rayleigh*-Verhältnisses von Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Toluol geeicht, sowie durch Bestimmung des Mizellengewichtes von Dodecylpyridiniumchlorid und Dodecylpyridiniumbromid in Wasser. Um kinetische Prozesse verfolgen zu können, wurde das Photometer mit einer Vorrichtung zur schnellen Durchmischung von Flüssigkeiten innerhalb der Meßzelle versehen. Die Wirkungsweise dieser Anordnung wird durch Verfolgen des zeitlichen Ablaufs der Bildung von Silberjodid in verdünnten Lösungen (10^{-3} molar) aus Silbernitrat und Kaliumjodid getestet. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Günther, I.* u. *W. Rentschler* (Inst. für Physik und Meteorologie der landw. Hochschule, Hohenheim, Lab. für Elektronenmikroskopie). **Zur Dickenmessung stäbchenförmiger Objekte in der Elektronenmikroskopie. (Z. Naturforsch. **13b**, 525–532, 1958.)

Es wird zusammenfassend über die geometrischen Verhältnisse bei der Elektronenmikroskopie berichtet. Insbesondere wird die Schrägbedampfungsmethode zur Dickenmessung von stäbchenförmigen und faserigen Objekten kritisch untersucht. Die Verfasser weisen darauf hin, daß sowohl die Annahme über die Querschnittsform der Objekte als auch die für die Ausmessung notwendige Erkennung der Grenzlinie Teilchen und Teilchenschatten Unsicherheiten mit sich bringen, die die Methode der Schrägbedampfung nicht ganz so unproblematisch erscheinen lassen, wie zumeist angenommen wird. Zumindest soll die Schattenbreitebestimmung korrigiert werden, da sie nicht nur vom Verdampfungswinkel, sondern auch von der azimutalen Lage des Teilchens zur Bedampfungsrichtung abhängt. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Franks, A.* (Metallurgy Div., Nat. Phys. Lab., Teddington, Middlesex, Großbritannien). **Entwicklungen und Anwendungen der Mikrostrahl-Röntgenbeugung. (Brit. J. Appl. Phys. **9**, 349–352, 1958.)

Die vorliegende Veröffentlichung beschreibt die Konstruktion einer Kamera für die Röntgenkleinwinkelstreuung, einer Mikrostrahlkamera, und einen Elektronenstrahlerzeuger für eine Röntgenröhre mit sehr kleinem Brennfleck. Bei der Kleinwinkelkamera, die Längenunterschiede von 1000 Å auszumessen erlaubt, wird der Röntgenstrahl an zwei nicht planaren, kreuzweise angeordneten Glasplatten total reflektiert, wodurch der ursprünglich verhältnismäßig intensive Strahl auf einer sehr kleinen Stelle des Films fokussiert wird. Es wurde eine Vorrichtung erdacht, welche ein bestimmtes Gebiet des zu untersuchenden Objektes zu fixieren gestattet. Mit einer ähnlichen Einrichtung ist auch die Mikrostrahlkamera versehen worden. Bei dem Elektronenstrahlerzeuger wird die Fokussierung durch unabhängige Justierung des Glühdrahtes und des Gitters erreicht.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Yang, J. T.* (Res. and Development Division, American Viscose Corp., Markus Hook, Pa., USA.). **Bestimmung der Viskositätszahl starrer Partikel beim Strömungsgradienten Null. (J. Phys. Chem. **62**, 894–895, 1958.)

Es wird eine Methode angegeben zur Bestimmung der Viskositätszahl einer Lösung von starren Partikeln beim Strömungsgradienten Null. Man verfährt dabei so, daß zunächst die Viskositätszahl bei einem definierten Gradienten bestimmt wird und außerdem der Extinktionswinkel aus der Strömungsdoppelbrechung. Aus einer angegebenen Eichkurve und unter der Voraussetzung eines definierten Achsenverhältnisses der starren Partikel läßt sich dann die Viskositätszahl beim Gradienten Null entnehmen. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Kanaya, K.* u. *H. Kawakatsu* (Electrochemical Lab. Tokio, Japan), *Ito, K.* u. *H. Yotsumoto* (Japan Electron. Optics, Lab. Co. Ltd., Tokio, Japan). **Versuche mit dem Elektronen-Phasenmikroskop. (J. Appl. Phys. **29**, 1046–1049, 1958.)

Es wird eine Beobachtungsmethode mit dem Elektronen-Phasenmikroskop beschrieben, die einen größeren Bildkontrast für Exemplare, welche kleine Phasenunterschiede besitzen, erlaubt, als mit den konventionellen elektronenmikroskopischen Beobachtungsmethoden möglich ist. Es wird erläutert, daß bei Benutzung einer Phasenplatte, welche aus vielen Löchern in einer Kohlemembran besteht, eine dunkle kontrastreiche Fläche entsteht, die besonders zur Beobachtung von Mikrotomschnitten und dünnen Kristallexemplaren geeignet ist, ohne daß dadurch das Auflösungsvermögen herabgesetzt wird.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Pančenkov, G. M.* u. *T. S. Maksareva* (Moskauer Staatsuniversität „M. W. Lomonosov"). **Optische Mikromethode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten. (Žurnal fiz. Chim. **32**, 922–929, 1958.)

Der von den Autoren für die Untersuchung von Diffusionsvorgängen in Flüssigkeiten konstruierte Apparat beruht auf einer von *I. V. Obrejmov* (in „Über die Anwendung der *Fresnel*schen Beugung bei physikalischen und technischen Untersuchungen", Verlag der Akademie der Wissenschaften der

UdSSR, Moskau) empfohlenen Anwendung von *Fresnel*scher Beugung. Der Apparat erlaubt die Messung von Diffusionskoeffizienten innerhalb eines großen Temperaturbereichs. (Ein geeigneter Thermostat wird ebenfalls beschrieben.)

Ein Beispiel für die Auswertung der Meßergebnisse mit anschließender Fehlerrechnung wird angegeben. *K.-C. Buschbeck* (Frankfurt a. M.)

Ali A. K. Ibragim* (Univ., Alexandria, Ver. Arab. Republ.). **Über ein Oszillations-Zylinder-Viskosimeter für elastische Flüssigkeiten. (Žurnal fiz. Chim. **32**, 914, 1958.)

Das nach Art eines *Couette*-Viskosimeters aufgebaute Gerät für die Untersuchung Nicht-*Newton*ischer Flüssigkeiten versetzt die zwischen zwei koaxialen Zylindern befindliche Flüssigkeit durch oszillierende Rotationen des äußeren Zylinders um kleine Winkel (1°) in schwingende Bewegung. Die dadurch dem inneren Zylinder aufgezwungene Drehbewegung wird durch einen theoretischen Ansatz des Autors mit der dynamischen Elastizität, der dynamischen Viskosität und der Dichte der Flüssigkeit sowie mit den mechanischen Größen der Zylinderapparatur verknüpft. Ein Vergleich von rechnerisch erhaltenen Werten mit Meßergebnissen von *H. Markovitz* u. a. (Rev. Sci. Instr. **23** [1952] 430) bestätigt, daß die Theorie des Autors die rheologischen Eigenschaften der anomalen, Nicht-*Newton*ischen Flüssigkeiten zufriedenstellend beschreibt. *K.-C. Buschbeck* (Frankfurt a. M.)

Gladkova, E. N.* u. *G. L. Natanson* (Physikal.-chem. Inst. „L. Ja. Karpov", Moskau). **Methode für die Messung der Größe von monodispersen Nebelteilchen mit Radien zwischen 0,1 und 0,5 μ. (Žurnal fiz. Chim. **32**, 1160–1162, 1958.)

Die photographische Methode von *Fuks* und *Petryanov*, nach der die Größe von (aufgeladenen) Nebelteilchen ($> 0{,}5\,\mu$) aus ihrer Bewegung unter dem gleichzeitigen Einfluß der Schwerkraft und eines elektrischen Wechselfeldes ermittelt werden kann, wird der Messung von Teilchen mit Radien zwischen 0,1 und $0{,}5\,\mu$ angepaßt. Der für kleinere Teilchen stärkere Einfluß von *Brown*scher Molekularbewegung und Konvektion macht die Modifizierung notwendig.

Die Verwendbarkeit des Verfahrens für polydisperse Systeme wird diskutiert.

K.-C. Buschbeck (Frankfurt a. M.)

Clemson, C. S.* (Shirley Inst., Manchester, England). **Änderung der Wasseraufnahme im gedehnten Faden. (J. Text. Inst. Trans. **49**, T 464–T 466, 1958.)

Der Gleichgewichtswassergehalt ist um so höher, je stärker ein Faden gedreht wird (Viskosereyon). *A. Sippel* (Freiburg/Br.)

Dubinin, M. M., K. M. Nikolaev* u. *A. I. Sarachov* (Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Inst. f. physikal. Chemie, Moskau). **α-Ionisations-Manometer für Sorptions-Untersuchungen. (Žurnal. fiz. Chim. **32**, 1155–1159, 1958.)

Es wird ein α-Ionisations-Manometer für den Druckbereich von $1 \cdot 10^{-2}$ bis 150 Torr beschrieben, dessen Genauigkeit der des Hg-Manometers entspricht. Größe der Ionisationskammer und Form der Sammler-Elektrode hängen ab vom Meßbereich, für den das Manometer benutzt werden soll. Es wird daher empfohlen, Manometer der beschriebenen Art für sehr große Druckbereiche ($1 \cdot 10^{-4}$ bis 1000 Torr) mit zwei Ionisationskammern für je einen Teilbereich auszustatten.

Für die Verwendung des beschriebenen Manometers zur Aufnahme von Adsorptionsisothermen werden Beispiele gegeben.

K.-C. Buschbeck (Frankfurt a. M.)

Polson, A.* (C. S. I. R. and U. C. T. Virus Res. Unit, Dept. of Pathol. Univ. of Capetown, South Africa). **Eine Methode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten durch Fällungsreaktionen in einem Gel. (Biochim. Biophys. Acta **29**, 426–428, 1958.)

Es wird eine Methode zur ungefähren Bestimmung von Diffusionskonstanten angegeben, die darauf beruht, daß beim Ineinanderdiffundieren der Testsubstanz und eines serologisch wirksamen Antikörpers in einem 0,5%igen Agar-Gel eine sichtbare und mit Hilfe eines Mikrokomparators ausmeßbare Trübungszone entsteht. Das Verfahren liefert Ergebnisse, die mit denen der herkömmlichen Methoden recht gut übereinstimmen, und hat den Vorteil geringen Substanzbedarfs, setzt allerdings serologische Aktivität des zu untersuchenden Proteins voraus.

G. Rümmler (Frankfurt am. M.)

Grün, F.* u. *C. Blatter* (Inst. Physik. Chem. Univ. Basel, Schweiz). **Eine allgemeinere Anwendungsmöglichkeit der Frittenmethode zur Messung von Diffusionskoeffizienten. (J. Am. Chem. Soc. **80**, 3838–3839, 1958.)

Wall, Grieger u. *Childers* haben eine Methode entwickelt, die es gestattet, Diffusionskoeffizienten von gelösten Substanzen zu messen. Das Verfahren besteht darin, daß der gelöste Stoff in einer zylindrischen, porösen Scheibe mit undurchlässigen Rändern aufgesaugt und anschließend in reines Lösungsmittel gehängt wird. Die Gewichtsabnahme wird in bestimmten Zeitabständen festgestellt, und durch Einsetzen dieses Wertes, der Zeit, einiger die Scheibe charakterisierender Größen und der Anfangskonzentration in eine Exponentialfunktion kann der Diffusionskoeffizient ermittelt werden.

Die Autoren schafften durch mathematische Beweisführung die Grundlagen für eine allgemeinere Anwendung dieser Bestimmungsmethode, bei der Fritten jeder möglichen Gestalt benutzt werden können. *H. Barthel* (Frankfurt a. M.)

Constabaris, G.* (Univ. of Washington, USA). **Eine Apparatur zur Messung der Adsorption mit hoher Genauigkeit. (Diss. Abstr. **18**, 1274, 1958; L. C. Card Nr. Mic 58–1077, Dissertation 1957, 190 S.)

Eine neue Apparatur wurde entwickelt, die die Verfolgung der Adsorption im Gebiete oberhalb der kritischen Kondensationstemperatur des Adsorbates gestattet. Damit ist es möglich, die dort auftretenden Wechselwirkungen höherer Ordnung zu verfolgen, ferner lassen sich Adsorbentien mit homogenen Oberflächen verwenden, trotz ihrer geringen spezifischen Oberflächen. Die neue Apparatur steigert die Genauigkeit der Bestimmungen um Größenordnungen. Die Temperaturkontrolle der Probe wird durch einen Kryostaten der Genauigkeit von 0,001° besorgt, der nach der Art eines adiabatischen Niedertemperaturkalorimeters konstruiert ist. Die durchgeführten Versuche zeigten, daß sich Gasvolumen zwischen 50 ml und 0,0002 ml erfassen lassen. Die Apparatur wurde an einem System aus hochgraphitisiertem Ruß und Argon

getestet. Man erhielt hierbei Adsorptionsisothermen in einem meßtechnisch bisher nicht erfaßbaren Bereich. Die so ermittelten isosterischen Wärmen stimmen mit den auf anderen Wegen gewonnenen Werten überein. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Funder, S.* (Marwell Hauge Farmasøytisk A/S, Oslo, Norwegen). **Anwendung von Membranfiltern im mykologischen Praktikum. (Nature **181**, 1606 bis 1607, 1958.)

Membranfilter lassen sich erfolgreich bei der Kultivierung und Identifizierung von Pilzen im mykologischen Universitätspraktikum einsetzen. Hierbei genügt eine einzige Membranfilterkultur für eine Anzahl von Studenten. Der besondere Vorteil der Methode liegt darin, daß mechanisches Zerbrechen der Myzel-Strukturen vermieden wird. Eine genaue Präparationsvorschrift wird angegeben. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Higginbotham, G. H., D. R. Oliver* u. *S. G. Ward* (Dept. of Mining, Univ. of Birmingham, Großbritannien). **Untersuchungen über Viskosität und Sedimentation von Suspensionen. 4. Anwendung der Kapillaren-Viskosimetrie auf stabile Suspensionen kugelförmiger Teilchen. (Brit. J. Appl. Physics **9**, 372–377, 1958.)

Bei der Durchführung von Meßreihen über die Viskosität stabiler Suspensionen kugelförmiger Teilchen in einem Ausfluß-Kapillarviskosimeter zeigte es sich, daß in der Kapillare ein Wandeffekt auftritt, der ein Absinken der scheinbaren Viskosität der Suspensionen parallel mit der Kapillarengröße bewirkt. Die Suspensionen verhalten sich so, als wenn eine Schicht aus reiner Flüssigkeit längs der Wandungen vorliegen würde, obwohl diese anscheinend nur hypothetische Bedeutung hat. Die ermittelten Werte für die Dicke der Wandschicht werden zur Nachprüfung einer neuen Konzentrationstheorie des Wandeffektes (*Maude, A. D.* u. *R. L. Whitmore*, Brit. J. Appl. Phys. **7**, 98, 1956) benützt. Die Endwerte für die relative Viskosität, korrigiert für den Wandeffekt, zeigen keine Abhängigkeit von der adsorbierten Teilchengröße oder dem Teilchengrößenintervall. Sämtliche Resultate lassen sich durch einen einzigen Gleichungstypus erfassen, der bei sehr geringen Volumenkonzentrationen in die *Einstein*sche Gleichung übergeht.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kinder, E.* (II. Phys. Inst. der Univ. München). **Die elektrostatische Aufladung des Photomaterials im Elektronenmikroskop. (Z. angew. Physik **10**, 95–98, 1958.)

Während der Exposition bildet sich durch elektrostatische Aufladung ein Feld aus, das durch Strahlenablenkung zu unscharfen Aufnahmen Anlaß gibt, wenn die Ladung nicht sehr klein bleibt. Bei feinkörnigen unempfindlichen Emulsionen ist die erforderliche Ladungsdichte so hoch, daß ohne besondere Vorkehrungen starke Verwischungen des Bildes eintreten. Aus den erzielten Versuchsergebnissen über die Höhe der Aufladungsspannungen lassen sich, ebenso wie aus den Kontrollaufnahmen, mehrere Möglichkeiten zur Verringerung bzw. Beseitigung der Störeffekte erkennen: bei Platten Aufbringen einer Leitsilberschicht auf der Rückseite, die den Abfluß der Ladung wesentlich erleichtert; bei Filmen Anpressen der Rückseite an eine geerdete Metallplatte – die große Kapazität bindet dann die aufgebrachte Ladung, so daß keine hohen Spannungen auftreten können. Noch wirkungsvoller ist es, auch den Film rückseitig mit Leitsilber zu überziehen. Ein *Knoerzer*scher Entlader in der Photokammer bietet sich als einfachster Schutz gegen Aufladung.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cosslett, V. E.* (Cavendish Lab., Cambridge, Großbritannien). **Neuere Entwicklungen der Elektronenmikroskopie. (Brit. J. Appl. Physics **9**, 253 bis 256, 1958.)

Die neuen Elektronenmikroskope mit hohem Auflösungsvermögen ermöglichen die direkte Abbildung von Molekülgittern durch Ausnützung von *Moiré*-Effekten, die bei Überlagerung entstehen. Platzwechsel lassen sich aus solchen Diagrammen ermitteln, ebenso in Metallfolien, in denen sich die Bewegung durch Elektronenkinematographie verfolgen läßt. In der Biologie beschäftigt man sich gegenwärtig in der Hauptsache mit der kritischen Prüfung der verschiedenen Stufen bei der Herstellung dünner Schnitte – Fixierung, Dehydratation, Einbettung und Abteilung –, um Fehlermöglichkeiten unter Kontrolle zu bringen und den Kontrast zu verbessern. Aus diesem Grunde wird die Verwendung von schweren Elementen als „Elektronenindikatoren" eingehend erforscht. Ihre Bedeutung ließ sich bei einer Untersuchung der Lokalisierung der Nukleinsäure in Zellkern und Samen demonstrieren. Als apparative Neuheiten findet man zunächst sog. „skandierende" Elektronenmikroskope, die das Oberflächenrelief fester Substanzen anzeigen und durch Registrierung der emittierten charakteristischen Röntgenstrahlen die Verteilung eines besonderen Elementes angeben. Daneben wurden die Elektroneninterferenzerscheinungen einer näheren Prüfung unterworfen, und man konnte erste greifbare Erfolge mit einem „Elektroneninterferenzmikroskop" erzielen, mit dem die Messung des inneren Potentiales wie auch der Dicke sehr dünner Filme möglich sein müßte.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Garrod, R. I.* u. *J. F. Nankivell* (Aeronautical Res. Labs., Melbourne, Australien). **Fehlerquellen bei der Stereo-Elektronenmikroskopie. (Brit. J. Appl. Physics **9**, 214–218, 1958.)

Die Frage der Anwendung einer stereoskopischen Technik zur Bestimmung vertikaler Erhebungen in elektronenmikroskopischen Präparaten wurde theoretisch untersucht. Dabei ergab sich, daß Variationen im Abstand des optischen Objektes, die durch die Schräglage der Präparatoberfläche bedingt sind, ernsthafte Fehler hervorrufen können, selbst für Objektpunkte, die dicht an der optischen Achse des Mikroskops liegen. Daneben sind andere Fehlermöglichkeiten, abgesehen von der Begrenzung des Auflösungsvermögens, in der Praxis nur von untergeordneter Bedeutung. Es wurde versucht, Umgehungsmöglichkeiten für den sog. Schräglage-Fehler zu finden, doch ließ sich dieses Problem nicht befriedigend lösen. Wesentlich ist jedenfalls, daß die Achse der störenden Erhebung des Präparates möglichst dicht an der optischen Achse des Mikroskopes liegt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Page, D. H.* (British Paper and Board Industry Res. Assoc., Kenley, Surrey, Großbritannien). **Der chromatische Fehler und seine Korrektur in einem Dreilinsen-Reflexions-Elektronenmikroskop. (Brit. J. Appl. Physics **9**, 268–270, 1958.)

Es wurde gefunden, daß der chromatische Fehler für die Vergrößerung eines Dreilinsen-Elektronenmikroskops eine Funktion der Brennweite der Zwischenlinse, sowie der Achsenlage und der Objektivapertur ist. Eine Bedingung wurde aufgefunden, unter der der Koeffizient verschwindet und der Fehler damit korrigiert wird. Die Toleranzen für die Korrekturbedingungen für die Feld-Abweichungen und für die Objektivapertur wurden für typische Werte der im Elektronenstrahl enthaltenen Energie bei niedrigen und hohen Winkeln der Strahlenabweichungen berechnet.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Turba, F.* u. *N. Heimburger* (Physiol.-chem. Inst. der Univ. München). **Automatische Registrierung der Extinktion bei Reihenanalysen, bes. in Eluatfraktionen von Säulenchromatogrammen. (Biochem. Z. **330**, 359–364, 1958.)

Beschreibung einer Methode zur automatischen Registrierung der Extinktion bzw. der optischen Durchlässigkeit, z. B. in Eluatfraktionen aus Säulenchromatogrammen, wobei das Füllen bzw. Entleeren der Küvette, der Meßvorgang und der Wechsel der Analysenproben automatisch erfolgen. Vor- und Nachteile des Verfahrens gegenüber der vollautomatischen Methode werden diskutiert. Für Standardverfahren soll demnach die letztere, für weiter zu verarbeitende oder empfindliche Substanzen (Peptide, Proteine) die hier beschriebene einfachere Methode vorzuziehen sein. Sie ist auf die Analyse der Teilfraktionen bei anderen Trennverfahren (Gegenstromverteilung, präparative Elektrophorese in Säulen usw.) übertragbar.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Williamson, K. I.* (Dominion Phys. Lab., Dept. of Sci. and Ind. Res., New Zealand) u. *W. B. Taylor* (Applied Mathematics Lab.). **Analyse von Teilchenzahlen durch die Tropfensprühmethode. (Brit. J. Appl. Physics **9**, 264–267, 1958.)

Die Tropfen-Sprühmethode läßt sich in der Elektronenmikroskopie zur Bestimmung der Teilchenkonzentration in einer unbekannten Suspension anwenden. Das gewöhnliche Analysenverfahren wurde kritisch untersucht, eine verbesserte Form entwickelt und geprüft. Weiter wurde untersucht, inwieweit sich Variationen in den Daten erkennen lassen, die nicht von rein zufälligen Gründen abhängen, wie z. B. ungleichmäßigem Mischen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Linskens, H. F.* (Botan. Lab. der Univ. Nijmegen, Niederlande). **Meß-Einrichtung für Radiochromatogramme und -Pherogramme. (J. Chromatography **1**, 471–472, 1958.)

Beschreibung einer Apparatur zur Ausmessung von Papierchromatogrammen, die sich in Verbindung mit dem Universal-Bleiturm von *Philips* bei der Kombination von Papier-Chromatographie und Isotopentechnik zur Identifizierung radioaktiv markierter Substanz in biologischen Gemischen einsetzen läßt. Die entwickelte Meßeinrichtung gestattet das Ausmessen von Papierstreifen bei stets gleichbleibender Geometrie. Pherogrammstreifen der *Graßmann-* oder *LKB-Produkter*-Apparaturen lassen sich damit auf Grund ihres Zuschnittes unmittelbar ausmessen. Als Radio-Chromatogramme eignen sich besonders solche Papiere, die eindimensional nach dem Streifenverfahren gewonnen wurden. Die Substanzen sind bei diesem Verfahren in schwach bogenförmigen Banden scharf getrennt. Auch zweidimensionale Chromatogramme können ausgemessen werden; man muß sie jedoch vorher in 2–4 cm breite Streifen zerschneiden.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Augustin, R., B. J. Hayward* u. *J. A. Spiers* (Wright Fleming Inst., St. Mary's Hospital Medical School, London, Clarendon Labs. Oxford, Großbritannien). **Anwendung der einfachen und doppelten Diffusion in ein Gel auf immunologische Untersuchungen. Theoretische und praktische Betrachtungen. (J. Chim. phys. **55**, 296–299, 1958.)

Die Methode der einfachen Diffusion nach *Oudin* und diejenige der doppelten Diffusion nach *Oakley* und Mitarb. werden kritisch verglichen mit der Gradientenmethode für doppelte Diffusion nach *Augustin* und *Hayward*. Letztere ist besonders dann zu empfehlen, wenn niedrige Konzentrationen von Antigen oder Antikörper vorliegen, und sie läßt sich auch bei der Untersuchung labiler Substanzen einsetzen. Eine streng mathematische Lösung für die bei der Methode von *Oudin* ausgenützte einfache Diffusion wird gegeben, die die Wechselwirkung von Antigen und Antikörper unter wechselseitiger Vernichtung der Reaktanten bei der Bildung der Diffusionsgrenze berücksichtigt, was bei den bisherigen elementaren Theorien vernachlässigt wurde. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Boyer, S., A. Rondeau, J. Guastallo* u. *J. Pouradier* (Lab. de Chimie Physique du Centre National de la Recherche Scientifique, rue Pierre-Curie, Paris, Frankreich). **Messungen der Molekelmasse ionisierbarer Polymeren durch die Methode des Oberflächendruckes. (J. Chim. phys. **55**, 520–527, 1958.)

Die Molekelmasse bestimmter ionisierbarer Polymeren läßt sich nach den klassischen Methoden nur schwierig ermitteln. Mit dem Ziele, die Methode der gasförmigen Oberflächendichte auf Polymere mit Acryl- oder Methacrylsäureketten anzuwenden, wurden die optimalen Bedingungen dafür erforscht. Dabei wurden nacheinander vorgenommen: Einfluß von Ionisation, Lösungsmittel, Ionenstärke des Trägers, lyotrope Salze in den Lösungen und im Träger. Die wahre Molekelmasse erhält man offensichtlich auf einem sauren, mit Harnstoff gesättigten Träger.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Barrollier, J., J. Heilmann* u. *E. Watzke* (Hauptlab. der Schering AG., Berlin-West). **Ein Beitrag zur Direktphotometrie von Papierchromatogrammen mit Hilfe eines einfachen Extinktionenschreibers. Quantitative Bestimmung von Aminosäuren. (J. Chromatography **1**, 434–445, 1958.)

Beschreibung einer einfachen Apparatur zum Schreiben der Extinktionskurven von Chromatogrammen und Pherogrammen, die zum größten Teil aus bekannten, käuflichen Geräten aufgebaut ist. Der einzige zusätzliche Teil ist ein elastisches, verspiegeltes Stahlband, das derartig gebogen wird, daß die von diesem Kurvenspiegel reflektierte Lichtmarke des Galvanometers die Extinktion anzeigt. Die Wanderung der Lichtmarke wird dann von einem Nachlaufschreiber als Extinktionskurve registriert. Die Leistungsfähigkeit dieses Gerätes wurde an der quantitativen Bestimmung von Aminosäuren demonstriert, wobei die Direktphotometrie von Chromatogrammen ausprobiert wurde. Die experimentellen Bedingungen für derartige quantitative Bestimmungen werden angegeben. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

b) Analyse

*Köhler, F. (Inst. f. angew. Zool. d. Univ., Würzburg). **Papierchromatographische Untersuchungen fluoreszierender Stoffe der Honigbiene.** (Naturwiss. **45**, 421–422, 1958.)

In absteigenden eindimensionalen Collidin-Chromatogrammen sind 13 im UV fluoreszierende Substanzen (überwiegend *Pteridine*) getrennt worden; sie kommen in allen Organen, gehäuft in den Facettenaugen, vor. Die Befunde lassen die Methode für die genetische Analyse von Bienenvölkern wertvoll erscheinen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

*George, J. C., S. D. Pishawikar und K. S. Scaria (Labor. of Animal Physiol., Dept. of Zool., M. S. Univ. of Baroda, Baroda, Indien). **Eine Schnellmethode zur qualitativen Analyse freier Aminosäuren in tierischen Geweben durch Papierchromatographie.** (Expt. Cell Res. **15**, 242–244, 1958.)

Schnitte gefrorener Gewebe (Muskel, Leber und Niere des Frosches, der Taube und Ratte) werden statt der Extrakte direkt dem kreisförmigen Papier angepreßt und dabei alle die von den Extrakten her bekannten Banden erhalten (nach Anwendung sind die Schnitte auch noch extrahiert worden). Ähnlich war das Verfahren von *J. Herrmann* (Pharmazie **10**, 259, 1955); vgl. auch die ziemlich übereinstimmende Arbeitsweise nach *Th. Breyhan, O. Fischnich* und *F. Heilinger* (Inst. f. Pflanzenbau und Saatguterzeugung, Braunschweig-Völkenrode) in Naturwiss. **45**, 420 (1958).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

*Seymour, R. B. (Loven Chemical of California, Calif., USA). **Kunstharze.** (Industr. Eng. Chem. **50**, 1470–1478, 1958.)

Ein Überblick über allgemeine Fragen, Formgebung, Herstellungstechnik, thermoplastische Strukturen, hitzegehärtete Harze, Kunststoffrohre, industrielle Anwendung, Schaumstoffe und verschiedene Arten der Kunstharze wie Polyolefine, Polyvinyle, Polyfluorkohlenwasserstoffe, Polyester und Epoxydharze wird gegeben. 226 Literaturstellen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Lindenbaum, S., G. E. Boyd u. G. E. Myers (Oak Ridge Natl. Lab., Oak Ridge, Tenn., USA). **Eigenschaften eines neuen, stark basischen Anionenaustauschers, der gebundene tertiäre Sulfoniumkationen enthält.** (J. Phys. Chem. **62**, 995–999, 1958.)

Selektivitätskoeffizienten, Austauschgeschwindigkeit, Wasserabsorptionsisothermen und die Absorption von Zn(II) und Fe(III) aus konzentrierten Elektrolytlösungen wurden an einem neuen, mit Methylengruppen quervernetzten, stark basischen Anionenaustauscher, der tertiäre Sulfoniumkationen enthält, gemessen. Die mit 13 Anionenarten bestimmte Selektivitätskoeffizientenskala ist nahezu identisch mit der für Anionenaustauscher, die quartäre Ammoniumkationen enthalten. Je größer die Wasseraufnahme einer Salzart bei gesättigter Wasserdampfatmosphäre ist, desto größer ist die Affinität zu Bromidionen. Bei niedrigen Wasserdampfaktivitäten ist der Sulfoniumanionenaustauscher merklich stärker hydratisiert als der Ammoniumtyp, während für hohe Wasseraktivitäten das entgegengesetzte Verhalten beobachtet wird. Der Eigenaustausch von Bromidionen im Sulfoniumaustauscher geht bei 25° C mit einem Eigendiffusionskoeffizienten von $1{,}18 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{sec}^{-1}$ vor sich, während der Wert für den Ammoniumtyp bei der gleichen Temperatur erheblich niedriger liegt. Mikromengen von Zn(II) und Fe(III) werden von HCl- und LiCl-Lösungen stark absorbiert, die Absorption steigt mit wachsender Elektrolytkonzentration an.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Hempel, F. (Berlin). **Zur Rheologie in der Lack-, Imprägnier- und Kunststofftechnik.** (Fette-Seifen-Anstrichm. **60**, 564–570, 1958.)

Zur Erfassung der rheologischen Eigenschaften von Grundstoffen der Lack- und Anstrichtechnik wird eine Meßmethode beschrieben. Unter Anwendung verschiedener Schubspannungen wurden Messungen der Fließeigenschaften von Thermoplasten bei konstanter Temperatur durchgeführt. Die gemessenen Fließgeschwindigkeiten wurden in Geschwindigkeitsgefälle umgerechnet und als Funktion der Schubspannung in ein Diagramm eingetragen. Die Verbindung der Meßpunkte, die sogenannte Fließgerade, wurde durch Inter- bzw. Extrapolation weiter ausgewertet. An Hand von Diagrammen wird der Einfluß von Weichmachern auf einen Lackgrundstoff demonstriert.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

*Magat, M. (Paris, Frankreich). **Beeinflussung der Eigenschaften von Kunststoffen durch energiereiche Strahlung.** (Kunststoffe **47**, 409–412, 1957.)

Zur Bestrahlung von Kunststoffen eignen sich vor allem die γ-strahlenden Isotope von Cs und Co. Die γ-Strahlung dieser Isotope bewirkt primär in den Kunststoffen eine Auslösung von zum Teil sehr energiereichen Elektronen, die in Sekundärprozessen mit weiteren Molekülen unter Bildung von Ionen und freien Radikalen reagieren. Die Auslösung kettenartig ablaufender Reaktionen durch Strahlen wird beschrieben, wobei Strahlungsquellen mit kleiner Dosisleistung am geeignetsten erscheinen. Die Vorteile der Strahlungspolymerisation werden von dem Autor hervorgehoben, und es wird der Einfluß von Sauerstoff auf die Strahlungsvernetzung von Polymerketten diskutiert.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

*Parker, E. (New York, N. Y., USA.). **Die Veredlung von PVC-Erzeugnissen durch verbesserte Stabilisierungssysteme.** (Kunststoffe **47**, 443–445, 1957.)

Über die Veredlung von PVC-Erzeugnissen wird ein umfassender Überblick gegeben. Es wird die Wirkungsweise von Organo-Zinnverbindungen sowie von Metallseifen, die als Stabilisatoren für PVC-Erzeugnisse häufige Anwendung finden, diskutiert. Es wird vermutet, daß der Wirkungsweise von Metallstabilisatoren eine chemische Reaktion zwischen Stabilisator und Harz zugrundeliegt.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

*Heine, K., K. H. Hellwege u. W. Knappe (Inst. f. techn. Physik der T. H. u. Deutsches Kunststoff-Inst., Darmstadt). **Diffusion über Grenzflächen im System Weichmacher-Polyvinylchlorid.** (Z. angew. Physik **10**, 162–166, 1958.)

Beim Zusammenbringen von zwei Proben Polyvinylchlorid mit verschiedenem Weichmachergehalt erfolgt Diffusion des Weichmachers über die sich berührenden Grenzflächen hinweg. Aus Brechungsindexmessungen ergibt sich, daß an den Grenzflächen ein zeit- und temperaturabhängiger Konzentrationssprung und damit ein „Kontaktwiderstand" für die diffundierende Substanz vor-

liegt. Dieser Kontaktwiderstand steht mit dem Gleichgewichtsdampfdruck des Weichmachers über mit diesem versetztem Polyvinylchlorid in Zusammenhang und läßt sich aus den Werten für den Dampfdruck des reinen Weichmachers abschätzen. Bei der mathematischen Behandlung des Problems ergeben sich Randbedingungen 3. Art. Außer den bekannten Lösungen wird mit Hilfe der *Laplace*-Transformation eine Lösung für ein zusammengesetztes einseitig unendlich ausgedehntes System angegeben. Die exakte Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D und der den Konzentrationssprung bestimmende Größe λ wird durch die fortwährende Verschiebung der beiden sich berührenden Grenzflächen infolge der mit der Weichmacherdiffusion verknüpften Quellung, bzw. Schrumpfung, der beiden Probenteile erschwert. Obendrein ist auch nach langen Zeitintervallen kein Konzentrationsausgleich zu erreichen. Als Modellsystem diente ein Emulsionspolymerisat mit Diäthylhexylphthalat im Konzentrationsbereich von 35 bis 75% Weichmacher zwischen 20° und 100°.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sollner, K.* (Lab. of Phys. Biology, Natl. Insts. of Arthritis and Metabolic Diseases, Natl. Insts. of Health, Bethesda, Md., USA.). **Physikalische Chemie von Ionenaustauschermembranen. (Svensk Kem. Tidskr. **70**, 267–295, 1958.)

Übersichtsarbeit mit besonderer Behandlung von: elektrochemische Grundlagen poröser Membranen mit Ionenaustauschcharakter; Herstellung permselektiver Membranen sowie ihre elektrochemischen Grundlagen; Elektrochemie dynamischer Membransysteme mit permselektiven Membranen. 84 Literaturhinweise.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

8. Textilien und Faserstoffe

c) Textilveredlung

Anders, H.* **Mit Silikon-Kautschuk beschichtete Gewebe. (Textil-Praxis **13**, 844–845, 1958.)

Die Arbeitsweise bei der Beschichtung von Geweben mittels Silicon-Kautschuk-Pasten bzw. -Dispersionen wird beschrieben, wobei auf kaltvulkanisierende Silikonkautschuk-Sorten hingewiesen wird, mittels derer auch thermoplastische Fasern beschichtet werden können. Die Vorteile der beschichteten Gewebe (Licht-, UV-, Ozon-, Dauerwärme-Beständigkeit, Wasserabstoßung, Beständigkeit gegen Öle, Fette und Klebstoffe) werden besprochen. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Lohani, K., L. Valentine* u. *C. S. Whewell* (Department of Textile Industries, The University, Leeds 2, Großbritannien). **Die Einlagerung von Polyacrylnitril in Wolle. III. Bereitung einer Polyacrylnitril-Ablagerungen enthaltenden Wolle unter Verwendung von Persulfat als Polymerisationsinitiator und Eigenschaften einer solchen Wolle. (J. Text. Inst. **49**, T 265–T 278, 1958.)

Die Verminderung der Verfilzungsneigung der Wolle durch Einlagerung von Polyacrylnitril tritt auch dann ein, wenn man die Polymerisation mittels Persulfat (statt Wasserstoffperoxyd und Ferrosalz) ausgelöst hat, man hat aber den Vorteil, ohne Luftausschluß arbeiten zu können, wenn auch unter Stickstoff die Ausbeuten an eingelagertem Material höher sind (sauerstoffverbrauchende Induktionsperiode). Der Prozeß ist rasch durchführbar. Das Verhalten der Wolle hinsichtlich Superkontraktion, Fixierung, Kraftdehnungsdiagramm und Verstreckarbeit wird bei den verschiedenen Polymerisationsarten verglichen, und es werden Unterschiede gefunden, die z. T. durch Angriff des Persulfats an der Disulfidbrücke gedeutet werden können. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Elöd, E., D. Bastanier, J. Böckenförde* u. *J. Nakahara* (Badenweiler). **Über das Färben von Zellwolle. (Melliand Textilber. **39**, 892–900, 1958.)

Bei der Untersuchung mit der „Abschälmethode" (oberflächliche Acetylierung der Cellulosefaser, Ablösung der gebildeten Acetatschicht) ergaben sich für 21 Zellwollen verschiedener Herstellungsart sehr unterschiedliche Dichtegradienten in Richtung des Faserradius, die sich als für das Diffusionsvermögen bzw. das Eindringen des Farbstoffs in die Faser bedeutungsvoll erweisen, ohne jedoch ganz eindeutige Beziehungen zu liefern. Zwischen Gesamt- und Quer-Quellung und Farbstoffaufnahme bestehen keine deutlichen Beziehungen. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Lennon, J. W.* (Ceramic Div., Battelle Inst.). **Keramische Werkstoffe. (Industr. Eng. Chem. **50**, 1433–1437, 1958.)

Ein Überblick über Eigenschaften und Anwendungsbereiche bekannter und neuer keramischer Werkstoffe mit 60 Literaturstellen wird gegeben.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Deeg, E* (Würzburg). **Zusammenhang zwischen Feinbau und mechanisch-akustischen Eigenschaften einfacher Silikatgläser IV. (Glastechn. Ber. **31**, 299–244, 1958.)

Einige experimentell festgestellten Eigenschaften von Gläsern werden zu deuten versucht. Unter der Annahme eines makromolekularen Aufbaues der Gläser läßt sich die *Kuhn*sche Theorie der Entropie-Elastizität zur Deutung des positiven Temperaturkoeffizienten des Elastizitätsmoduls bei verschiedenen Gläsern verwenden. Ebenso läßt sich die Beobachtung, daß der Elastizitätsmodul ternärer Silikatgläser mit zunehmendem Gehalt an netzwerkspaltenden Ionen steigen kann, unter dieser Annahme verstehen. Versuchsergebnisse deuten darauf hin, daß die netzwerkspaltenden Ionen verschieden stark im makromolekularen Netzwerk gebunden sind. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

Funk, H. H.* (Wetzlar). **Über die Oberflächenleitfähigkeit von Gläsern nach Behandlung in erhitztem Wasserstoff. (Glastechn. Ber. **31**, 269–272, 1958.)

Es werden Versuche beschrieben, mit Hilfe der Reduktionsmethode von *Green* und *Blodgett* leitfähige Schichten auf Boratgläsern zu erzeugen. Bei Zusatz von Bi_2O_3 zu diesen Gläsern entstehen Schichten mit Oberflächenwiderständen von 10^2 bis $10^9\ \Omega$. Durch Röntgenuntersuchungen wurde festgestellt, daß die Schichten kristallin aufgebaut sind, so daß man statt der von *Blodgett* vermuteten amorphen Halbleiterschicht annehmen muß, daß sich eine feinkristalline Haufenstruktur gebildet hat. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

15. Metallforschung

**Trevoy, D. J.* u. *H. Johnson*, jr. (Kodak Res. Lab., Eastman Kodak Comp., Rochester, N. Y.,

USA). **Die Benetzbarkeit von Metalloberflächen durch Wasser.** (J. Phys. Chem. **62**, 833–837, 1958.)

Kleine Kontaktwinkel mit Wasser auf den Oberflächen chemisch reaktionsfreudiger Metalle kann man dadurch erzielen, daß man das Material mit stark oxydierenden Säuren chemisch säubert und anschließend durch Elektropolieren die glatte Oberfläche des geätzten Materials wiederherstellt. Durch Anwendung verbesserter Behandlungsmethoden wurden Kontaktwinkel im Bereich von 0° bis 11° auf Aluminium, Messing, Kupfer, Magnesium, Nickel, Edelstahl und Zink erhalten. Die kleinen Kontaktwinkel sind ein gutes Maß dafür, daß scheinbar keine Verunreinigung der elektropolierten Oberfläche durch organische Substanzen vorliegt. Die Möglichkeit unechter anorganischer Verunreinigung, abgesehen vom normalen Oxydfilm, wurde auch in Betracht gezogen. Im Falle des Kupfers, das in Phosphorsäure elektropoliert worden war, wurde das an der Oberfläche haftende Restkupfer durch coulometrische Reduktion quantitativ bestimmt und gezeigt, daß weniger als eine monomolekulare Schicht vorhanden war. Die beschriebene Arbeitstechnik läßt sich auf eine Vielzahl von Metallen und Legierungen anwenden und ist geeignet, die dem Wasser innewohnende Benetzungsfähigkeit blanker Metalloberflächen experimentell zu demonstrieren, auf Oberflächen vorhandene Fettsäuren und ähnliche Substanzen zu beseitigen und Benetzbarkeit und Adhäsion zu bestimmen. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

16. Schmiermittel und Brennstoffe

Misra, S. G.* (Sheila Dhar Inst. of Soil Sci., Univ. of Allahabad, Indien). **Wiederholte Auswaschung von Braunkohle. (Vijnana Parishad Anusandhan Patrika **1**, Nr. 3, 1958.)

Wird Braunkohle (Lignit) mehrmals nacheinander mit destilliertem Wasser und Lösungen von Salzen, wie NaCl, KCl und NH_4Cl, ausgewaschen, so wird dadurch eine Verarmung von Ca^{2+}-Ionen in der Kohle erreicht. Der p_H-Wert der mit Wasser ausgewaschenen Proben steigt an, während der der salzbehandelten absinkt. Das Eindringen von Na^+- und K^+-Ionen selbst in großen Mengen in den Austauscherkomplex erzeugt offensichtlich keine alkalische Reaktion des Waschwassers. Das Ergebnis zeigt deutlich, daß organische Substanz die Zunahme von Alkalinität in Böden abschwächt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kingsbury, E. P.* (Lubrication Lab., Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., USA.). **Über die thermische Desorption von Gleitmitteln an Außenflächen. (J. Appl. Phys. **29**, 888–891, 1958.)

Eine Beziehung zwischen dem Reibungskoeffizienten in einem mit Außenflächengleitmittel behandelten System und der Temperatur, der Adsorptionswärme und der Gleitgeschwindigkeit wird abgeleitet. Reibungs- und Verschleißerscheinungen sollen Doppelexponentialfunktionen von der Temperatur sein, während die Gleitgeschwindigkeit in einer einfachen Exponentialfunktion von der Temperatur abzuhängen scheint. Die ausgeführten Experimente bestätigen die Theorie. Eine einfache Methode zur Messung der Adsorptionswärme als Funktion der Temperatur wird angedeutet.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

17. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse

Riese, W. A.* (Zürich, Schweiz). **Plastisole und Organosole aus Polyvinylchloridacetat. (Dtsch. Farben-Z. **12**, 355–357, 1958.)

Es wurde eine Dispersionstechnik entwickelt, um die sich durch große Härte, Elastizität, Abriebfestigkeit und Beständigkeit gegen Säuren und Laugen auszeichnenden Vinylchloridacetatharze lacktechnisch verwenden zu können. Man unterscheidet hier folgende Dispersionen:

a) Plastisole: Vinylchlorid-Copolymere, dispergiert mit Weichmacher. Zusätze von Pigmenten, Stabilisatoren, Benetzungs- und Verschnittmitteln können die physikalischen Eigenschaften beeinflussen.

b) Organosole: Plastisole, die flüchtige organische Flüssigkeiten zwecks Viskositätsregulierung enthalten. Filmbildung wie bei Plastisolen.

c) Plastigele: Plastisole, denen zur Beeinflussung der Fließeigenschaften und der Verbreitungsmöglichkeiten gelierende Stoffe zugesetzt werden.

Erst nach der Verarbeitung, vor allem durch Spritzen, Tauchen oder Auftragen solcher Dispersionen wird durch Anwendung von Wärme der Weichmacher aktiviert, dadurch eine Lösung herbeigeführt und zugleich das Harz zu einem homogenen Film verschmolzen.

Neben den Herstellungsmöglichkeiten werden auch Anwendungsgebiete beschrieben, so wird auch auf Plastisol-Schaumprodukte eingegangen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ivanovszky, C.* **Wachs-Enzyklopädie. Alphabetisches Verzeichnis der Verfahren zur Untersuchung und Bewertung von Wachsprodukten. (Seifen-Öle-Fette-Wachse **84**, 519–521, 1958.)

Alphabetisches Verzeichnis der Untersuchungsverfahren für Wachsprodukte, aufgegliedert in 4 Gruppen:

a) Chemische Eigenschaften und Untersuchung;
b) Physikalische Eigenschaften und Untersuchung;
c) Verwendbarkeit, Eignung und Prüfung;
d) Lieferbedingnisse, Musterziehen, Versandvorschriften und Erprobung.

Es unterrichtet über die wichtigsten Normen von 8 Staaten und zwar: Argentinien, Canada, Deutschland, Israel, Mexiko, Neuseeland, Südafrika und USA. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Scofield, F.* (Scientific Section of the Nat. Paint, Varnish and Lacquer Assoc.). **Schutzüberzüge. (Industr. Eng. Chem. **50**, 1479–1481, 1958.)

Ein Überblick über neue Erzeugnisse der Lackindustrie, unter denen die auf Epoxydharzbasis hergestellten Lacke immer größere Bedeutung erlangen, und über Korrosions- und Anstrichprobleme bei Metallen (mit 119 Literaturstellen).
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Schiemann, G., H. Düring* u. *S. Khatschaturian* (Inst. f. Technische Chemie der Techn. Hochschule, Hannover). **Zur Kenntnis styrolisierter Oele. (Fette-Seifen-Anstrichm. **60**, 545–547, 1958.)

Bei der Verkochung von trocknenden Ölen ändern sich durch Zugabe von monomerem Styrol (10 bis 15%) die Eigenschaften dieser Öle, was am Beispiel des Leinöls von den Autoren eingehend untersucht wurde. Es werden die Filmeigenschaften von Öllacken beschrieben, die unter Zusatz von Phenol-Formaldehyd-Harz hergestellt worden sind. Die Untersuchung einfacher Filmeigenschaften wurde an Albertol-Öllacken unter Verwendung von Albertol 111 L durchgeführt.
T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

*Zumstein, H. (Wissenschaftl. Labor der Kunststoffabt. der Ciba AG, Basel, Schweiz). **Die Anwendung lösungsmittelfreier Epoxy-Amin-Kombinationen im Oberflächenschutz.** (Fette-Seifen-Anstrichm. **60**, 547–552, 1958.)

Die Härtung von Anstrichsystemen aus Epoxydharz und Aminopolyamid kann durch gewisse Amino-Verbindungen beschleunigt werden, wobei solche Polyamine, die neben tertiären Aminogruppen mindestens eine phenolische Hydroxylgruppe enthalten, besonders wirksam sind. Die Verwendung von Epoxydharzen mit Eigenviskositäten unterhalb 10000 cP in Verbindung mit mit Aminoverbindungen gehärteten Epoxydlacken für Grundierungen im Eisenbahnwagenbau und in der Automobilindustrie wird behandelt.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

*Graff-Baker, C. (Imperial Chemical, Industr., Ltd. Paints Division, Slough, Bucks, Großbritannien). **Der Einfluß von Staubteilchen auf den elektrischen Widerstand und die Anti-Korrosionseigenschaften von Lack- und Farbfilmen.** (J. Appl. Phys. **8**, 590–598, 1958.)

Messungen des elektrischen Widerstandes von Lack- und Farbfilmen ergaben, daß sehr häufig Sprungstellen und Risse vorhanden sind. Diese Unregelmäßigkeiten sollen von Staubteilchen hervorgerufen werden, die die Ursache für eine schnellere Korrosion der darunter befindlichen Stahloberfläche bilden. Lackfilme, die unter solchen Bedingungen aufgetragen wurden, daß sich keine Staubpartikel niederschlagen konnten, bilden einen weitaus besseren Schutz gegen die Oxydation des Metalls, selbst beim Eintauchen der Proben in Wasser. Der elektrische Widerstand der Lackfilme war wesentlich größer, wenn sie unter den letztgenannten Bedingungen hergestellt worden waren. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

*Geilenkirchen, W. (Anwendungstechn. Lab. der Farbenfabriken Bayer AG., Uerdingen). **Die Anwendung lufttrocknender ungesättigter Polyesterharze auf dem Lackgebiet.** (Farbe und Lack **64**, 528–537, 1958.)

Übersichtsreferat über den Einsatz lufttrocknender ungesättigter Polyesterharze in der Lackindustrie. Durch die Lufttrocknungsreaktion in Verbindung mit der Verbundpolymerisation lassen sich Lackfilme erzeugen, die bis zur obersten Schicht räumlich vernetzt und somit einwandfrei durchgearbeitet sind. Da der Schichtdicke solcher Lackaufbauten durch die Härtungsreaktion keinerlei Grenzen gesetzt sind, ergibt sich hieraus eine Möglichkeit zur Rationalisierung der Lackverarbeitung. Weitere Vorteile dieser Lackierungen bilden hohe Wasser- und Chemikalienbeständigkeit. Besprochen werden die vielseitigen Anwendungsgebiete und die physiologische Wirkung dieser neuen Rohstoffe. Weiter werden Versuchsergebnisse über den Einfluß verschiedener Peroxyde auf die Standzeit dargelegt, sowie der Einfluß von Füllstoffen, Pigmenten und des Anreibevorganges auf derartige Lacke diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

*Herrmann, E. u. E. Katz (Abt. Lacke u. Farben der Textilingenieurschule Krefeld). **Viskosimetrische Untersuchungen an Alkydharz-Lacken und Lackfarben unter besonderer Berücksichtigung der Strukturviskosität.** (Dtsch. Farben-Z. **12**, 397 bis 401, 1958.)

Zehn verschiedene reine Alkydharze und ihre Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen wurden mit Hilfe von Strukturviskosimetern geprüft. Der Einfluß von Ölgehalt, Temperatur und absoluter Viskosität auf Strukturviskosität und Thixotropie werden besprochen. Auch Lösungen von gemischten Harzen wurden untersucht, ferner der Einfluß der Pigmentierung auf eine rein viskose Alkydharzlösung am Beispiel von 6 Pigmenten bei unterschiedlicher Zusammensetzung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

19. Industrielle Verfahrenstechnik

*Lengborn, N. (AB Kabi, Stockholm, Schweden) **Kontinuierlicher Ionenaustauscher.** (Svensk Kem. Tidskr. **70**, 255–266, 1958.)

Übersichtsarbeit über den heutigen Entwicklungsstand des Einsatzes von Ionenaustauschverfahren in der Industrie, besonders des kontinuierlichen Prozesses. Kontinuierliche Verfahren findet man erst seit wenigen Jahren im Fabrikmaßstab angewandt. Es sind verschiedene Systeme für den kontinuierlichen Ionenaustausch möglich, die nach dem Gegen- oder dem Gleichstromprinzip arbeiten. 43 Literaturhinweise.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

20. Sonstiges

*Hollaender, H. (Braunschweig). **Über die Schaumbekämpfung in der Papierindustrie.** (Seifen-Öle-Fette-Wachse **84**, 521–522, 1958.)

Die Ursachen der Schaumentwicklung in der Papierindustrie sind sehr verschieden. Zu den ältesten Anti-Schaummitteln gehört das Petroleum, das bei der Herstellung besserer Papierqualitäten keine Verwendung mehr findet. Zur Herstellung der im Handel befindlichen Entschäumer werden Mineralöle, Fettsäuren, höhere Alkohole, Glykole, Silikone und neuerdings Alkylphosphite, Dibutyl-Butylphosphonat und viele andere Stoffe verwendet. Für die Schaumverhütungsmittel, die in der Papierindustrie nicht mit gleichem Erfolg eingesetzt werden können, wird eine Prüfmethode beschrieben.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

*Braschwitz, H. (Berlin). **Alginate.** (Adhäsion **2**, 197–200, 1958.)

Die Gewinnung der Salze der Alginsäure (einer Polymannuronsäure) erfolgt aus Meeresalgen. Alkali-, Ammonium- und Magnesiumalginat sind wasserlöslich und ergeben bereits bei geringer Konzentration hochviskose Lösungen, die sich vielseitig als Binde- und Verdickungsmittel verwerten lassen. Betrachtet wird ihre Anwendung für Nahrungsmittel und Getränke, pharmazeutische und kosmetische Erzeugnisse, in der Textilindustrie, für Keramik- und Emaille-Erzeugnisse, Klebstoffe, Anstrichfarben, photographische Filme, Papier, Karton, Pappe, in der Bauindustrie und bei der Herstellung von Schweißelektroden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Dr. E. Ühlein, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

Fortschritte der Immunitätsforschung

Herausgegeben von
Prof. Dr. H. Schmidt – Freiburg i. Br.

Band 1: H. Schmidt,
Die Konglutination – Das Komplement
XII, 124 Seiten mit 8 Abb. 1959.
Kart. DM 20,—

Band 2: H. Schmidt,
Das Properdin
Etwa VIII, 120 Seiten mit 15 Abb. 1959.
Kart. ca. DM 18,—

Kostenloser Prospekt auf Anforderung

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt

Ultrarotspektroskopie

Zwei sich ergänzende ausgezeichnete Laborbücher:

Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution
Von Dr. L. J. Bellamy-London
Übersetzt von Dr. W. Brügel-Ludwigshafen am Rhein
XVI, 300 Seiten mit 35 Abbildungen. 1955.
Ganzln. DM 24,—

Einführung in die Ultrarotspektroskopie
Von Dr. W. Brügel-Ludwigshafen a. Rhein
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 62)
2. Auflage. XII, 404 Seiten mit 166 Abb. 1957. Brosch. DM 49,—, Ganzln. DM 52,—

Ob Industrielabor oder Hochschulforschungsinstitut – wo immer heute ultrarotspektroskopisch gearbeitet wird, dürfen die Bücher von Bellamy und Brügel nicht fehlen!

Ausführlicher Prospekt auf Anforderung

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt

Fortschritte der physikalischen Chemie

Herausgegeben von
Prof. Dr. W. Jost-Göttingen

Band 1: W. Jost, **Diffusion**
Methoden der Messung und Auswirkung
X, 177 Seiten mit 57 Abb. 1957.
Kart. DM 25,–

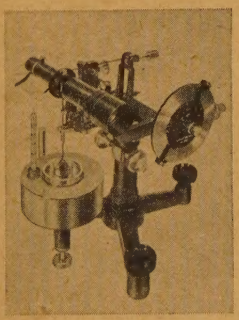
Band 2: H. Röck:
Ausgewählte moderne Trennverfahren zur Reinigung organischer Stoffe
VIII, 149 Seiten mit 114 Abb. 1957.
Kart. DM 24,–

Band 3:
E. F. Greene und J. P. Toennies:
Chemische Reaktionen in Stoßwellen
Übersetzt von H. G. Wagner
ca. XII, 160 Seiten mit 83 Abb. 1959.
Kart. ca. DM 35,–

Band 4: B. Honigmann:
Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen
XII, 161 Seiten mit 80 Abb. 1958.
Kart. DM 26,–

Kostenloser Prospekt auf Anforderung

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt



KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39
Gertigstraße 31

Interfacial Tensiometer nach Lecomte du Noüy zum Messen der Oberflächen- und Grenzflächenspannungen von Flüssigkeiten

D IN STACKS

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14 oder
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Dr. E. Ühlein, Frankfurt a. M.-West, Schloßstr. 61.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken. Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany